

Tese de Doutorado

**Acoplamento Spin-Fônon em Sistemas
Magneticamente Frustrados**

Alí Francisco García Flores

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antônio Gomes Souza Filho - UFC

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani - UFSCar

Prof. Dr.: Fernando Iikawa - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr.: Pascoal José Giglio Pagliuso - IFGW/UNICAMP

Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP
28 de setembro de 2007

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

Dedicatória

À minha falecida mãe, pelo grande apoio no início da minha educação.
À minha irmã Fariza, por ser a responsável de eu terminar a graduação em Física, sendo fundamental para eu continuar com a minha formação profissional.
À minha esposa Marta e filha Raquel, a essência da magia que é a razão da minha energia, persistência e luta.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Eduardo Granado, um amigo e orientador nesse período do meu doutorado. Ele foi essencial no desenvolvimento e conclusão desta tese, com o grande aporte nas discussões e nas medidas experimentais.
- Ao Prof. Dr. Herculano Martinho, um amigo com quem muito aprendi no meu mestrado e começo do meu doutorado.
- Ao Prof. Dr. Carlos Rettori, orientador do primeiro ano de doutorado, por estar sempre disposto a responder e ajudar com nossas dúvidas.
- Aos Profs. Saul Oseroff, Zack Fisk e Néstor Massa, pelo fornecimento das amostras.
- Ao Prof. Dr. Pascoal Pagliuso, pelas dicas e orientação na preparação e tratamento térmico de amostras.
- Ao Dr. Gerivaldo Duque, que me ajudou e orientou nas medidas de susceptibilidade magnética.
- Ao técnico Zairo Mendes Crispin, que contribuiu com grande eficácia quando requerido na fabricação de peças, além de resolver problemas elétricos e hidráulicos. Sem tudo isso, não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Nesta tese são investigados dois sistemas magneticamente frustrados, a série de compostos isolantes RMn_2O_5 ($R = \text{Eu, Bi, Dy}$) e o composto intermetálico $GdAl_3$, além do material isolante não frustrado de perovskita dupla Sr_2CoUO_6 . O estudo destes sistemas foi realizado utilizando principalmente a técnica de Espectroscopia Raman e complementado por medidas de susceptibilidade magnética.

Para o sistema RMn_2O_5 ($R = \text{Eu, Bi, e Dy}$) apresentamos um estudo dos fônons ópticos de baixa e alta frequência. Todos os cristais estudados mostraram deslocamentos anômalos nas frequências dos fônons abaixo de uma nova temperatura característica, $T^* \sim 60\text{-}65$ K. O sinal e magnitude dos deslocamentos dos fônons parecem estar correlacionados com o raio iônico de R . Por exemplo, analisando os fônons de alta frequência, observamos amolecimento dos fônons para $R = \text{Bi}$ e um endurecimento para $R = \text{Dy}$, e um comportamento intermediário para $R = \text{Eu}$ no intervalo de temperatura entre T_C/T_N e T^* , onde T_C e T_N são as temperaturas de transição ferrolétrica e antiferromagnética, respectivamente. Já para os fônons de baixa frequência é observado um amolecimento dos fônons para $R = \text{Bi}$ e um endurecimento para $R = \text{Eu}$ e Dy na mesma região paramagnética, ($T_C/T_N < T < T^*$). Anomalias dos fônons foram também identificadas abaixo de $T_N \sim 40\text{-}43$ K, refletindo o início de uma ordem magnética e/ou ferroelétrica de longo alcance da subrede de Mn. Medidas complementares de susceptibilidade magnética de

($\chi(T)$) para o cristal RMn_2O_5 no intervalo de temperatura entre 2 e 800 K revelaram uma temperatura de Curie-Weiss $\Theta_{CW} = -253(3)$ K, apresentando um grande parâmetro de frustração ($|\Theta_{CW}|/T_N$). A curva do inverso de $\chi(T)$, subtraindo o termo diamagnético, sofre um desvio do comportamento de Curie-Weiss devido a correlações magnéticas abaixo de temperaturas da ordem de $\sim |\Theta_{CW}|$. Também, um aspecto interessante é a derivada do inverso da susceptibilidade, a qual mostra pontos de inflexão a ~ 160 K e $\sim T^*$, sendo esta última, a temperatura abaixo da qual as anomalias dos fônons foram observadas. Estes dados magnéticos dão apoio a nossas interpretações de medidas Raman, onde deslocamentos anômalos de fônons abaixo de T^* são associados ao acoplamento spin-fônon, em um cenário de fortes correlações magnéticas. Portanto, nossos resultados sustentam uma frustração magnética significativa, introduzindo uma nova temperatura característica T^* e sugerindo um comportamento interessante para as correlações magnéticas na fase paramagnética neste sistema RMn_2O_5 ($R = \text{Eu, Bi, e Dy}$).

No material $GdAl_3$ as interações entre o grau de liberdade de spin e os deslocamentos atômicos foram estudadas por meio do espalhamento Raman polarizado em função da temperatura. Neste composto a camada de Gd $4f^7$ é esférica, indicando que os efeitos de campo cristalino são de ordem superiores. O estudo do acoplamento spin-rede pode fornecer evidências do mecanismo de troca e o grau de correlações magnéticas neste sistema. Nossas medidas de espalhamento Raman em superfícies frescas mostraram fônons com comportamento de frequência convencional, enquanto que superfícies crescidas naturalmente e polidas apresentam anomalias na frequência dos fônons abaixo de uma temperatura característica $T^{**} \sim 50$ K. Tais anomalias são possivelmente devido a uma modulação da energia magnética pelas vibrações da rede em uma fase paramagnética fortemente correlacionada. Um estado de spin totalmente correlacionado imediatamente acima de T_N é deduzido de nossos resultados neste sistema frustrado. Também, sugerimos que o acopla-

mento spin-fônon em metais pode depender das condições de superfície da amostra devido a que anomalias dos fônons foram observadas só nas amostras de superfícies envelhecidas.

Finalmente, para a perovskita dupla Sr_2CoUO_6 , os modos Raman de primeira e alta ordem foram estudados em função da temperatura. Nossos dados de espalhamento Raman revelam a existência de duas temperaturas características, $T_1 \sim 150$ K e $T_2 \sim 300$ K, onde são observados comportamentos não convencionais das intensidades dos espectros Raman e um amolecimento anômalo na frequência de um fônon de alta frequência abaixo de T_2 . Estas anomalias sugerem a possibilidade de transições de fase estruturais e/ou eletrônicas a essas temperaturas características. Baseado nas modificações relevantes dos espectros Raman e o comportamento quase constante das posições dos modos de alta ordem com a temperatura, sugerimos uma contribuição do mecanismo Franck-Condon neste sistema.

Abstract

In this thesis we present an investigation of two magnetically frustrated systems, namely the RMn_2O_5 series ($R = \text{Eu, Bi, Dy}$) and the intermetallic compound $GdAl_3$, in addition to the double perovskite compound Sr_2CoUO_6 . These systems were studied mainly using the Raman spectroscopy technique and complemented with magnetic susceptibility measurements.

For the system RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu, and Dy}$), we present a study of the low- and high-frequency optical phonons. All studied materials show anomalous phonon shifts below a new characteristic temperature, $T^* \sim 60\text{-}65$ K. The sign and magnitude of such shifts appear to be correlated with the ionic radius of R . For instance, the high-energy phonons evolve from softenings for $R = \text{Bi}$ to hardenings for $R = \text{Dy}$, and show an intermediary behavior for $R = \text{Eu}$ in the temperature range between T_C/T_N and T^* . On the other hand, the low-frequency anomalous phonon behaviors show softenings for $R = \text{Bi}$ and hardening for $R = \text{Eu and Dy}$ in the same paramagnetic range ($T_C/T_N < T < T^*$). Additional phonon anomalies were identified below $\sim T_N \sim 40\text{-}43$ K, reflecting the onset of long-range ferroelectric and/or magnetic order of the Mn sublattice. Complementary dc-magnetic susceptibility $[\chi(T)]$ measurements for BiMn_2O_5 up to 800 K yield a Curie-Weiss temperature $\Theta_{CW} = -253(3)$ K, revealing a fairly large frustration ratio ($|\Theta_{CW}|/T_N$). Deviations of the inverse magnetic susceptibility, subtracting the diamagnetic term, from

a Curie-Weiss paramagnetic behavior due to magnetic correlations were observed below temperatures of the order of $|\Theta_{CW}|$. An interesting feature is the derivative of the inverse susceptibility, which shows inflection points at ~ 160 K and $\sim T^*$. Supported by $\chi(T)$ data, the anomalous Raman phonons shifts below T^* are interpreted in terms of the spin-phonon coupling, in a scenario of strong magnetic correlations. Overall, these results support significant magnetic frustration, introducing a new characteristic temperature (T^*), and suggest a surprisingly rich behavior for the magnetic correlations in the paramagnetic phase in this system.

In GdAl_3 , the interaction among the spin degree of freedom and the atomic displacements were investigated by means of polarized Raman scattering. In this compound the Gd $4f^7$ shell is spherical, indicating that the crystal field effect can be neglected. The spin-lattice coupling provide a fingerprint of the exchange mechanism and degree of magnetic correlations in this system. Raman scattering in fresh broken surfaces shows phonons with conventional frequency behavior, while naturally grown and polished surfaces present frequency anomalies below a characteristic temperature $T^{**} \sim 50$ K. Such anomalies are possibly due to a modulation of the magnetic energy by the lattice vibrations in a strongly spin-correlated paramagnetic phase. A fully spin-correlated state immediately above T_N is inferred from our results in this frustrated system. Also, we suggest that the spin-phonon coupling in metals may depend in the surface conditions due to phonon anomalies were observed only in old-surface samples.

Finally, for the Sr_2CoUO_6 double perovskite, the first- and higher-order Raman modes were studied as a function of temperature. Our Raman scattering results revealed the existence of two characteristic temperatures, $T_1 \sim 150$ K e $T_2 \sim 300$ K, where we observed unconventional intensity behaviors of the Raman spectra and an anomalous softening of a particular high-energy mode below T_2 . These anomalies suggest structural and/or

electronic phase transitions at such characteristic temperatures. Based on relevant modifications of the Raman spectra and the near-constant position behavior with temperature, we suggest a contribution of the Franck-Condon mechanism in this system.

Conteúdo

Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	ix
1 Introdução	1
2 Efeitos de fortes correlações magnéticas de spin na fase paramagnética no sistema RMn_2O_5 ($R=$ Bi, Eu e Dy)	5
2.1 Introdução	5
2.2 Propriedades magnéticas	6
2.2.1 Fônons ativos em Raman	11
2.3 Resultados e análises experimentais	12
2.3.1 Espalhamento Raman	13
2.3.2 Susceptibilidade magnética	28
2.4 Discussão	32
2.5 Conclusões	36

3	Acoplamento spin-rede mediado por elétrons itinerantes no composto metálico magneticamente frustrado GdAl_3	38
3.1	Introdução	38
3.2	Propriedades físicas	40
3.2.1	Fônons ativos em Raman	42
3.3	Resultados e análises experimentais	42
3.3.1	Espalhamento Raman	44
3.3.2	Susceptibilidade Magnética	49
3.3.3	Discussão	52
3.3.4	Conclusões	56
4	Espalhamento Raman na perovskita dupla Sr_2CoUO_6	57
4.1	Introdução	57
4.2	Propriedades Físicas	59
4.2.1	Fônons ativos em Raman	60
4.3	Resultados experimentais e Discussão	61
4.3.1	Espalhamento Raman	62
4.3.2	Conclusões	70
5	Conclusão Geral	71
A	Efeito Raman	73
B	Raman polarizado	76
C	Frustração magnética	79

D	Diamagnetismo e paramagnetismo	82
D.1	Diamagnetismo de Larmor	82
D.2	Paramagnetismo Van Vleck	83
D.3	Lei de Curie	84
D.4	Lei Curie-Weiss	86
D.5	Paramagnetismo de Pauli	87
D.6	Teoria de campo cristalino	88
D.6.1	Campo cristalino forte	89
D.6.2	Campo cristalino médio	89
D.6.3	Campo cristalino fraco	89
E	Acoplamento spin-fônon	91
F	Interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)	97
G	Mecanismo Franck-Condon	99
H	Aparato experimental	100
H.1	Espectroscopia Raman	100
H.2	Susceptibilidade magnética	102
I	Amostras utilizadas	104
I.1	Monocristais de RMn_2O_5 ($R=$ Bi, Eu e Dy)	104
I.2	Monocristais de $GdAl_3$	104
I.3	Perovskita dupla Sr_2CoUO_6 policristalina	105
J	Abreviações utilizadas no texto	106

K	Artigos publicados e submetidos referentes a esta tese	107
----------	---	------------

Lista de Figuras

1.1	Esquema da interação entre dois íons magnéticos mediados por um íon não magnético.	3
2.1	Uma visão da estrutura cristalográfica de RMn_2O_5 ($R = Bi, Dy, Eu$) ao longo do eixo z , para a estrutura D_{2h}^9	6
2.2	Uma visão da estrutura cristalográfica de RMn_2O_5 ($R = Bi, Dy, Eu$) ao longo do eixo y , para a estrutura D_{2h}^9	7
2.3	Uma visão da estrutura cristalográfica de RMn_2O_5 ($R = Bi, Dy, Eu$) ao longo do eixo x , para a estrutura D_{2h}^9	8
2.4	Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o cristal $EuMn_2O_5$. As orientações do campo magnético externo aplicado de 1 Tesla para as curvas (I) e (II) estão ao longo do eixo x e z , respectivamente. A linha vertical tracejada indica a temperatura de ordenamento antiferromagnético, $T_N = 40$ K, enquanto que a linha vertical pontilhada marca uma outra temperatura de transição, $T_a \sim 22$ K.	9

2.5	Figuras extraídas da Referência [17]. (a) Curvas de calor específico para DyMn_2O_5 , HoMn_2O_5 e TbMn_2O_5 . As flechas indicam o número de transições de fase para cada composto. (b) Dependência com a temperatura da constante dielétrica em DyMn_2O_5 (b) ao longo do eixo y para diferentes campos aplicados ao longo do eixo x	10
2.6	Espectros Raman não polarizados. (a) BiMn_2O_5 , (b) EuMn_2O_5 , e (c) DyMn_2O_5 a 10 K, 100 K, e 300 K. (d) Espectros Raman de DyMn_2O_5 para diferentes configurações de polarização à temperatura ambiente (T_{amb}).	14
2.7	Espectros Raman polarizados de (a) HoMn_2O_5 e (b) TbMn_2O_5 a 300 K. Dados extraídos da Referência [29].	16
2.8	Porção selecionada dos espectros Raman de BiMn_2O_5 para várias temperaturas no intervalo de frequências de 520 a 590 cm^{-1} . O comportamento das posições dos modos fônons em 545 e 563 cm^{-1} são indicados por flechas como um guia aos olhos.	17
2.9	Dependência com a temperatura das (a)-(d) posições e suas respectivas (e)-(h) larguras de linha dos modos de alta frequência para BiMn_2O_5 , na mesma ordem. As curvas em azul são um guia aos olhos dos dados experimentais. As curvas sólidas em vermelho representam o ajuste utilizando as equações 2.3 e 2.4. As linhas verticais pontilhadas marcam a temperatura de transição antiferromagnética, T_N , enquanto que as linhas tracejadas indicam T^* , a temperatura abaixo da qual comportamento anômalo das frequências dos fônons é observado.	18

- 2.10 (a)-(b) Freqüências e suas (c)-(d) larguras de linhas em função da temperatura dos modos Raman selecionados de alta freqüência para EuMn_2O_5 , na mesma ordem. O comportamento dos dados experimentais das freqüências é indicada pela curva em azul como um guia aos olhos. As curvas sólidas em vermelho representam o ajuste dos dados experimentais, sugerindo um processo de três e quatro fônons [30]. As linhas verticais tracejadas indicam a temperatura característica T^* , enquanto que as linhas verticais pontilhadas marcam duas temperaturas, a temperatura de ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético da subrede de Mn, T_N e T_c , respectivamente. [24]. . . . 19
- 2.11 Dependência com a temperatura das (a)-(b)freqüências e suas correspondentes (c)-(d)larguras de linha, na mesma ordem, dos fônons de alta freqüência para DyMn_2O_5 . As curvas em azul são um guia aos olhos. As curvas em vermelho indicam o comportamento convencional devido a efeitos anarmônicos, utilizando as equações (a)-(b) 2.3 e (c)-(d) 2.4. A linhas verticais tracejadas indicam T^* , enquanto que a linhas verticais pontilhadas representam as temperaturas de ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético da subrede de Mn, T_N e T_c , respectivamente [17, 25]. . . 21
- 2.12 Porção selecionada dos espectros Raman de BiMn_2O_5 para diferentes temperaturas entre 18 e 290 K. A evolução das posições em 185 e 200 cm^{-1} são indicadas por flechas como um guia aos olhos. 23

2.13	Dependência com a temperatura das (a)-(b) frequências em 300 e 323 cm ⁻¹ e suas respectivas (c)-(d) larguras de linha dos modos mais intensos na região de baixa frequência dos espectros Raman de BiMn ₂ O ₅ . As curvas em vermelho correspondem ao comportamento convencional devido a efeitos anarmônicos, utilizando as equações 2.3 e 2.4, respectivamente. As linhas verticais pontilhadas representam a temperatura de transição antiferromagnética T_N , em quanto que as linhas verticais tracejadas indicam a temperatura característica T^* , abaixo da qual comportamentos anômalos dos fônons são observados.	24
2.14	(a) e (b) mostram a variação com a temperatura da frequência e largura de linha, respectivamente, do modo mais intenso na região de baixa frequência dos espectros Raman de EuMn ₂ O ₅ . As curvas sólidas em vermelho representam a dependência convencional devido ao espalhamento fônon-fônon anarmônico, utilizando as equações (a) 2.3 e (b) 2.4. As linhas verticais pontilhadas representam as temperaturas de ordenamento antiferromagnético e ferroelétrico, T_N e T_C , respectivamente. As linhas verticais tracejadas marcam T^* , abaixo da qual comportamentos anômalos dos fônons ocorrem	25
2.15	Dependência com a temperatura da (a) frequência e (b) largura de linha do modo mais intenso na região de baixa frequência dos espectros Raman de DyMn ₂ O ₅ . As curvas em vermelho mostram a dependência convencional do fônon, dadas pelas equações (a) 2.3 e (b) 2.4. As linhas pontilhadas marcam T_N e T_C . A linha tracejada indica T^*	26
2.16	Gráficos de duas frequências em função da temperatura para HoMn ₂ O ₅ extraídos da Referência [29].	27

2.17	Curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ e sua inversa $[\chi(T) - \chi_0]^{-1}$ em função da temperatura do cristal BiMn_2O_5 . Para o inverso da susceptibilidade, a linha sólida representa o comportamento de Curie-Weiss entre 400 e 800 K e a linha pontilhada é a extrapolação desse comportamento. A linha tracejada vertical marca a temperatura de transição de fase antiferromagnética, T_N	29
2.18	(a) Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade magnética do cristal BiMn_2O_5 , depois de subtrair o termo diamagnético χ_0 . A curva em vermelho representa a extrapolação do comportamento de Curie-Weiss entre 400 e 800 K (Figura 2.17). (b) Derivada de (a) em relação à temperatura. A curva em verde é um guia aos olhos e a linha em vermelho é a predição da lei de Curie-Weiss. As linhas verticais sólidas marcam a temperatura de Néel (T_N), módulo da temperatura de Curie-Weiss ($ \Theta_{CW} $) e a temperatura abaixo da qual anomalias dos fônons foram observados (T^*).	31
3.1	Representação da estrutura cristalográfica de GdAl_3 hexagonal.	39
3.2	Largura de linha do sinal de ressonância paramagnética de elétrons em função da temperatura no cristal GdAl_3 (extraído da Referência [41]). . . .	40
3.3	Espectros de espalhamento Raman polarizados à temperatura ambiente (T_{amb}) de monocristais de GdAl_3 hexagonal, medidos nas faces polida (GA1), natural (GA2 e GA3) e fresca (GA4) em polarizações selecionadas.	45
3.4	Porção selecionada dos espectros Raman para as amostras (a) GA2 e (b) GA3 de GdAl_3 para várias temperaturas na configuração de geometria paralela $z(yy)\bar{z}$. O comportamento da posição do modo E_{2g} em $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ é indicada por flechas como um guia aos olhos.	46

3.5	(a)-(f) Variação com a temperatura da posição dos modos Raman observados para as amostras GA1 ($\square$), GA2 ($\bullet$) e GA3 ($\circ$) de GdAl_3 . As linhas verticais sólidas representam a temperatura de ordenamento antiferromagnético T_N , em quanto que as linhas verticais tracejada marcam T^{**} , abaixo da qual comportamentos anômalos dos modos são observados. As curvas em vermelho representam o comportamento convencional dos fônons, dada pela equação 2.3.	47
3.6	(a)-(d) Variação com a temperatura da posição dos modos Raman observados para as amostras GA4 ($\triangle$) e GA5 ($\diamond$). As linhas verticais sólidas representam a temperatura de ordenamento antiferromagnético T_N , em quanto que as linhas verticais tracejada marcam a temperatura característica T^{**} , abaixo da qual comportamentos anômalos dos modos são observados. As curvas sólidas em verde dão o ajuste usando a equação 2.3.	48
3.7	Medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ e sua inversa $[\chi(T) - \chi_0]^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 2 e 790 K para o cristal GdAl_3 . Para a curva da inversa da susceptibilidade, a linha sólida representa o comportamento de Curie-Weiss entre 400 e 790 K e a linha pontilhada é a extrapolação desse comportamento. A linha vertical tracejada indica a temperatura de ordenamento antiferromagnético, T_N	50

3.8	Dependência com a temperatura da inversa da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ no cristal de GdAl_3 depois da subtração do termo constante resultante da contribuição diamagnética, do paramagnetismo de Pauli e do "background" do porta amostra, χ_0 . A curva sólida em vermelho representa a extrapolação do comportamento de Curie-Weiss que ajusta os dados entre 400 e 790 K (ver Figura 3.7). As linhas verticais tracejadas marcam a temperatura de transição de ordenamento antiferromagnético T_N , a temperatura característica T^{**} , abaixo da qual deslocamentos anômalos dos fônons foram observados, e o módulo da temperatura de Curie-Weiss $ \Theta_{CW} $.	51
3.9	Dependência com a temperatura da intensidade do pico de Bragg na posição (331) de simetria proibida em GdAl_3 .	53
4.1	Uma visão da estrutura cristalográfica de Sr_2CoUO_6 monoclinico.	58
4.2	Figura extraída da Referência [51]. Evolução térmica da susceptibilidade magnética. Em destaque: Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura.	60
4.3	Figura extraída da Referência [51]. Evolução térmica das intensidade integradas de algumas reflexões magnéticas. (a) reflexão (001) e (b) reflexões (010)+(100).	61
4.4	Espectros Raman da perovskita dupla Sr_2CoUO_6 , medidos em quatro intervalos de energia a 12 K e 300 K.	63
4.5	Espectros Raman de Sr_2CoUO_6 em uma região selecionada de frequência (60 a 440 cm^{-1}) para diferentes temperaturas entre 2.5 e 400 K.	64
4.6	Variação dos espectros Raman de Sr_2CoUO_6 em uma região selecionada de frequência (480 a 840 cm^{-1}) para diferentes temperaturas entre 12 e 420 K.	65

4.7	Dependência com a temperatura da (a) intensidade, (b) frequência e (c) Largura de linha do fônon em 736 cm^{-1} de Sr_2CoUO_6 . A linha vertical sólida marca uma possível temperatura de transição de fase, T_2 . As curvas sólidas correspondem ao ajuste dadas pelas equações (b) 2.3 e (c) 2.4. . . .	66
4.8	(a) Espectros Raman selecionados de Sr_2CoUO_6 para várias temperaturas. As linhas verticais tracejadas marcam o comportamento das posições dos modos com a temperatura. (b) Comportamento da soma das áreas integradas dos picos em 986 cm^{-1} e 1021 cm^{-1} em função da temperatura. A linha vertical sólida marca a temperatura de uma possível transição de fase em $T_2 \sim 300\text{ K}$	67
4.9	(a) Espectros Raman selecionados de Sr_2CoUO_6 para diferentes temperaturas entre 12 e 550 K. As linhas verticais tracejadas marcam o comportamento das posições dos modos com a temperatura. Dependência com a temperatura das áreas integradas dos picos em (b) 1377 cm^{-1} e (c) 1456 cm^{-1} . A linha vertical sólida indica uma possível temperatura de transição de fase em $T_2 \sim 300\text{ K}$	68
A.1	Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Rayleigh, espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, na condição não ressonante.	75
B.1	Diagrama esquemático para a configuração de espalhamento $y(xz)\bar{y}$	78
C.1	(a) Alinhamento antiparalelo; (b) triângulo equilátero; (c) tetraedro.	80
H.1	Representação esquemática do Espectrômetro Raman de três grades na configuração triplo-subtrativo.	101
H.2	Esquema do sistema magnetômetro de detecção e medida tipo SQUID. . .	103

Lista de Tabelas

2.1	Notações de Wyckoff, simetria de sítios atômicos e representações irre- dutíveis (fônon no ponto Γ) para o sistema RMn_2O_5 com grupo espacial Pbam.	12
2.2	Frequências dos fônons classificados de acordo com a simetria Pbam para o $DyMn_2O_5$	15
3.1	Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de $GdAl_3$ (grupo espacial $P6_3/mmc$) e os modos Raman experimentalmente observados (em cm^{-1}). .	43
4.1	Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de Sr_2CoUO_6 monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$)	62

Capítulo 1

Introdução

Nesta tese, apresentamos o estudo de possíveis interações entre os graus de liberdade da rede cristalina e o spin em dois sistemas magneticamente frustrados e em um não frustrado. Os dois primeiros sistemas são a série de monocristais isolantes RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$) e o composto intermetálico $GdAl_3$. O terceiro sistema que é abordado nesta tese é a perovskita dupla Sr_2CoUO_6 isolante. Estudamos os efeitos de interação spin-rede através de medidas diretas do acoplamento spin-fônon utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

O acoplamento entre graus de liberdade de spin e da rede cristalina, onde o acoplamento spin-fônon é um caso particular, é capaz de levar a fenômenos muito interessantes tais como o efeito de magnetoresistencia colossal em perovskitas de manganês [1], fenômenos multiferróicos em óxidos tal como RMn_2O_5 (descritos nesta tese) e $RMnO_3$ (R =terras raras pesadas) [2], assim como também o efeito magnetocalórico colossal no sistema $Mn_{1-x}Fe_xAs$ [3], entre outros exemplos. Devido ao grande interesse na física destes fenômenos, alguns métodos experimentais específicos têm se tornado bastante populares para estudar estes efeitos na escala atômica. Entre os métodos emergentes podemos

mencionar medidas diretas do acoplamento spin-fônon, o qual é manifestado através de modificações dos fônons ópticos com a temperatura. Especificamente, esse acoplamento de troca entre íons magnéticos influencia a frequência e intensidade integrada dos fônons.

Uma visão intuitiva do acoplamento spin-fônon pode ser dada a partir do esquema da Figura 1.1, onde é representada a interação de dois íons magnéticos 1 e 2 separados por um íon não magnético. Neste caso, os íons magnéticos com distribuições de cargas não superpostas interagem entre eles uma vez que cada íon magnético está superposto ao mesmo íon não magnético. Esta interação magnética é chamada de supertroca. Portanto, dizemos que a interação de troca entre os spins 1 e 2, dada pelo coeficiente de troca J_{12} , é mediada pelo íon não magnético. Agora, no sólido, as vibrações da rede causam uma modulação do coeficiente de troca magnético devido às mudanças nas distâncias inter-iônicas e ângulos de ligação. Isto leva a um acoplamento spin-fônon, que se manifesta também como uma modificação nas frequências de certas vibrações devido a esta modulação na energia magnética. Vale notar que não somente o mecanismo de supertroca ilustrado na Figura 1.1 pode levar a um acoplamento spin-fônon, mas também outros mecanismos, por exemplo mediados por elétrons de condução, conforme veremos no Capítulo 3. Uma descrição matemática do acoplamento spin-fônon é dada no Apêndice E, onde é mostrado que a mudança da frequência de um fônon devido ao acoplamento spin-fônon é proporcional à função de correlação de spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ e a derivada segunda do coeficiente de troca magnético J_{ij} em relação à coordenada normal do fônon. Este efeito de acoplamento spin-fônon, estudado por espectroscopias de espalhamento Raman ou infravermelho, pode acessar diretamente a função de correlação de spin dos vizinhos mais próximos $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ e também fornecer informação do mecanismo microscópico do acoplamento magnético [4–14]. Vale a pena mencionar que em materiais magnéticos não frustrados $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ apresenta componentes nulos e não nulos para temperaturas acima e abaixo da temperatura de ordenamento

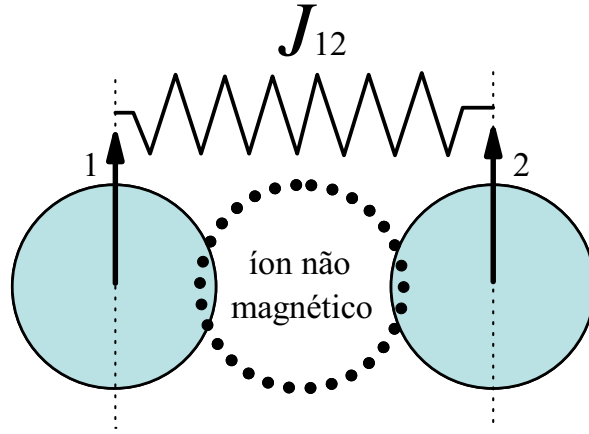


Figura 1.1: Esquema da interação entre dois íons magnéticos mediados por um íon não magnético.

magnético do material, respectivamente. Desta maneira espera-se que as frequências de alguns modos de vibração, que participam do acoplamento magnético, sofram desvios a temperaturas abaixo da temperatura de ordenamento magnético. Agora, nesta tese, a motivação principal é estudar o acoplamento spin-fônon em materiais magneticamente frustrados, onde possíveis correlações magnéticas acima da temperatura de ordenamento magnético ocorrem e portanto a função de correlação de spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ não se anularia nessa fase paramagnética. Portanto, espera-se deslocamentos anômalos de alguns modos a uma temperatura característica que indiquem um possível início de fortes correlações magnéticas no composto. Como mencionado acima, os materiais estudados aqui são a

série isolante RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$), onde a interação magnética é mediada por um íon não magnético, e o composto intermetálico $GdAl_3$, sendo sua interação magnética mediada pelos elétrons de condução. Este trabalho também aborda o estudo do composto de perovskita dupla Sr_2CoUO_6 , o qual não é frustrado mas é considerado nesta tese devido aos resultados interessantes de medidas de espalhamento Raman em função da temperatura.

No capítulo 2, sustentamos que informação microscópica das correlações de spin Mn-Mn na fase paramagnética da família RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$) foi conseguido por meio de um estudo de espalhamento Raman por fônons, complementado por medidas de susceptibilidade magnética. Isto foi evidenciado através de deslocamentos anômalos na frequência dos fônons abaixo de uma nova temperatura característica $T^* \sim 60\text{-}65$ K, a qual está acima da temperatura de ordenamento magnético $T_N \sim 40$ K neste sistema.

No Capítulo 3 estudamos outro material com frustração magnética, o composto intermetálico baseado em Gd, $GdAl_3$, e com propriedades magnéticas relacionadas ao mecanismo RKKY. Neste capítulo abordamos um estudo de espalhamento Raman do acoplamento spin-rede em $GdAl_3$, observando efeitos importantes que fornecem informação da natureza microscópica do magnetismo deste composto.

Finalmente, no Capítulo 4, estudamos as excitações vibracionais na perovskita dupla Sr_2CoUO_6 . Nossa investigação do comportamento dos fônons em função da temperatura contribuirá com o estudo das propriedades físicas neste sistema pouco estudado.

No final da tese, apresentamos as conclusões gerais, os apêndices onde estão resumidas algumas teorias relevantes, uma descrição sucinta dos aparatos experimentais, um resumo das amostras utilizadas, uma lista de algumas abreviações, artigos publicados e submetidos e finalmente a bibliografia relacionada a este trabalho.

Capítulo 2

Efeitos de fortes correlações magnéticas de spin na fase paramagnética no sistema RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$)

2.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos um estudo de espalhamento Raman (breve descrição teórica do efeito Raman no Apêndice A) em monocristais de membros selecionados da família RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu, Dy}$) com frustração magnética. Detalhes do crescimento dos compostos são descritos no Apêndice I. Esta série de compostos apresenta propriedades multiferróicas, onde propriedades magnéticas e ferroelétricas ocorrem simultaneamente. Isto significa que eles têm uma magnetização espontânea, a qual pode ser reorientada por um campo magnético aplicado e uma polarização espontânea, a qual pode ser reorientada

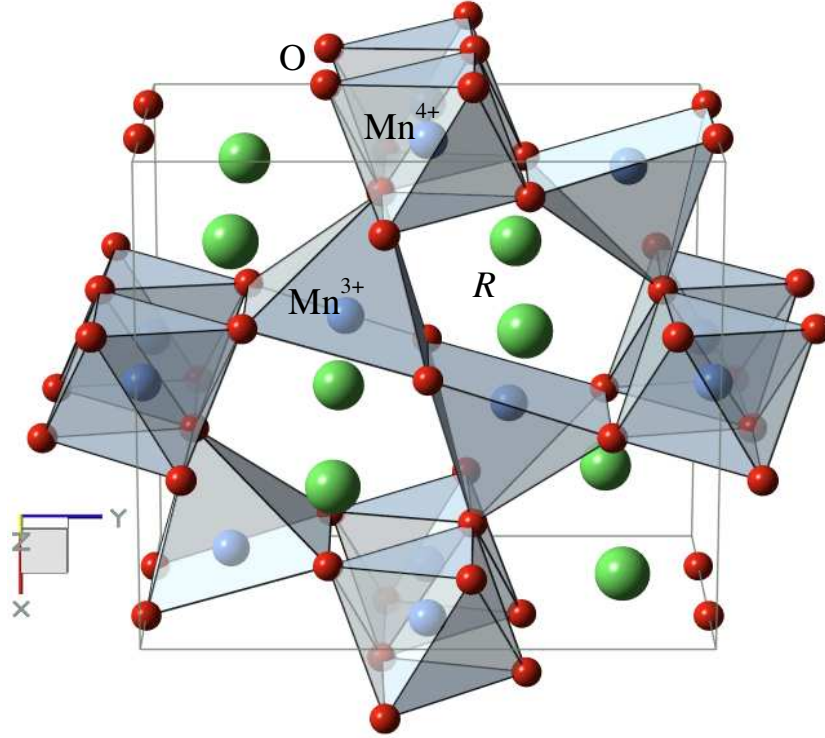


Figura 2.1: Uma visão da estrutura cristalográfica de RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Dy, Eu}$) ao longo do eixo z , para a estrutura D_{2h}^9 .

por um campo elétrico aplicado. Este capítulo propõe contribuir ao entendimento das propriedades físicas, focalizando principalmente a região da fase paramagnética, deste sistema, com estruturas cristalinas e magnéticas complexas, através do estudo dos modos vibracionais, utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

2.2 Propriedades magnéticas

Em geral, esta série de monocristais isolantes e isoestruturais RMn_2O_5 ($R = \text{terras}$

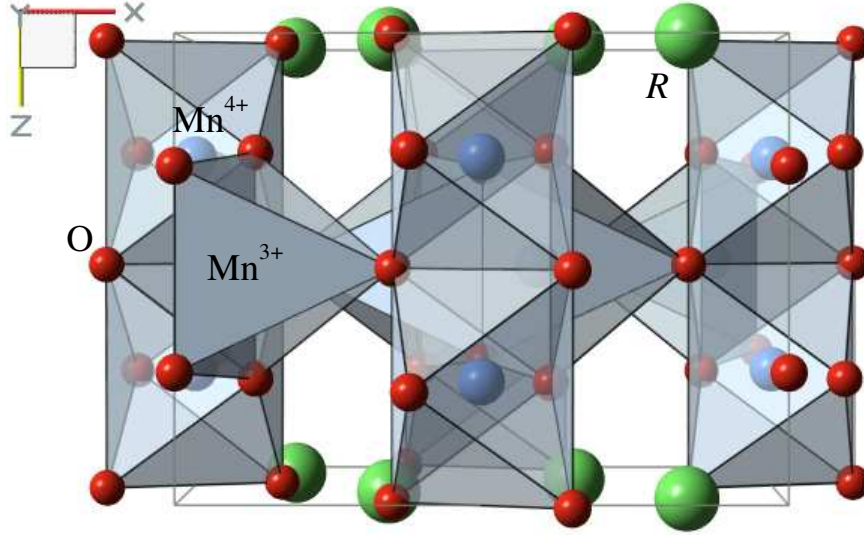


Figura 2.2: Uma visão da estrutura cristalográfica de RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Dy, Eu}$) ao longo do eixo y , para a estrutura D_{2h}^9 .

raras, Bi) apresenta simetria ortorrômbica à temperatura ambiente com grupo espacial $Pbam$ (D_{2h}^9). As Figuras 2.1, 2.2 e 2.3 mostram as estruturas cristalográficas de RMn_2O_5 para três visões diferentes, ao longo dos eixos z , y e x , respectivamente. Na estrutura do cristal, os íons de Mn^{4+} (sítio $4f$) são octaédricamente coordenados a oxigênios; os octaedros de $Mn^{4+}O_6$ compartilham suas bordas para formar cadeias infinitas ao longo do eixo z . Os íons de Mn^{3+} (sítio $4h$) são coordenados a cinco oxigênios localizados nos vértices de uma pirâmide tetragonal distorcida. As cadeias de $Mn^{4+}O_6$ são interconectadas

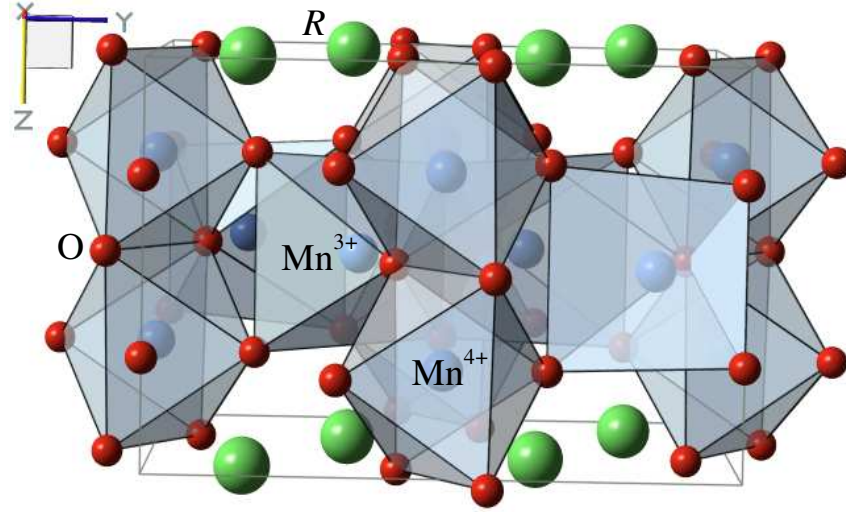


Figura 2.3: Uma visão da estrutura cristalográfica de RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Dy, Eu}$) ao longo do eixo x , para a estrutura D_{2h}^9 .

por pirâmides de $Mn^{3+}O_5$. Os cátions de R^{3+} formam poliedros de RO_8 .

Trabalhos anteriores indicam que membros desta família sofrem uma transição ferroelétrica na mesma temperatura ou levemente abaixo da temperatura de transição antiferromagnética, $T_N = 39\text{--}45\text{ K}$ [16–23]. Os íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} exibem ordem magnética de longo alcance abaixo de T_N . Este sistema também é caracterizado pela existência de outras transições magnéticas a temperaturas inferiores de T_N [17, 24]. Na Figura 2.4 mostramos duas curvas de susceptibilidade magnética com diferentes orientações do

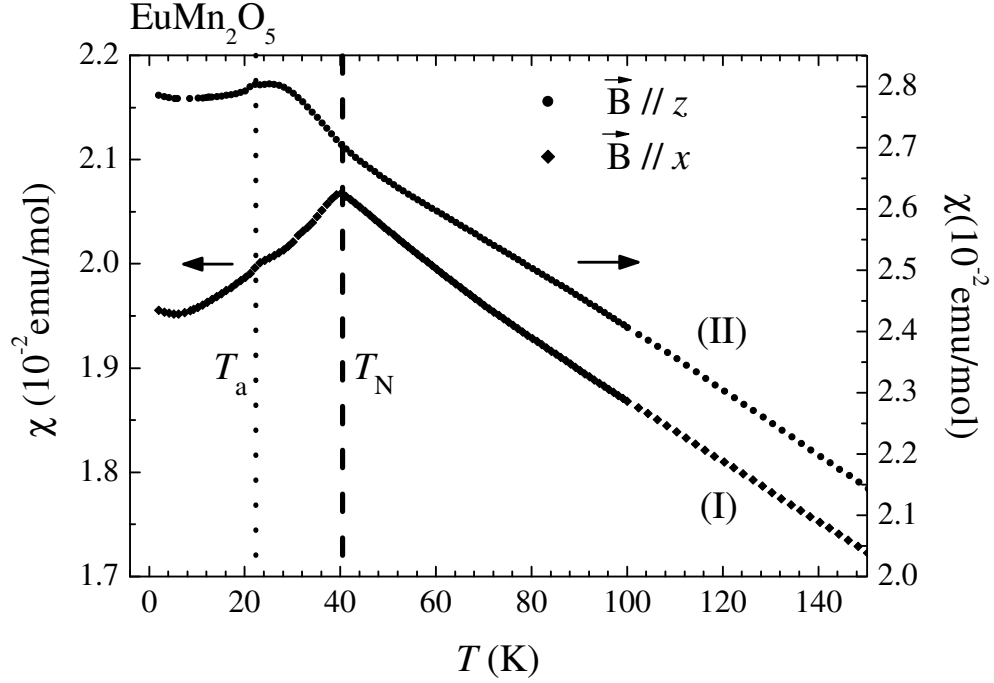


Figura 2.4: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o cristal EuMn_2O_5 . As orientações do campo magnético externo aplicado de 1 Tesla para as curvas (I) e (II) estão ao longo do eixo x e z , respectivamente. A linha vertical tracejada indica a temperatura de ordenamento antiferromagnético, $T_N = 40$ K, enquanto que a linha vertical pontilhada marca uma outra temperatura de transição, $T_a \sim 22$ K.

campo magnético externo para o cristal EuMn_2O_5 . Aqui podemos observar, além da temperatura de ordenamento magnético T_N , uma outra temperatura de transição $T_a \sim 22$ K, a qual é possivelmente devido a uma transição estrutural, acompanhado por deslocamentos de Mn^{4+} e Eu^{3+} , tal como sugerido por Polyakov et al. [24]. Outros sistemas com o íon de terra rara R magnético, tal como TbMn_2O_5 e DyMn_2O_5 , apresentam uma temperatura de transição por volta de 10 K, abaixo da qual ordenamentos dos spins de R^{3+} ocorrem [17, 22, 25]. Cada transição magnética é em geral seguida por uma transição

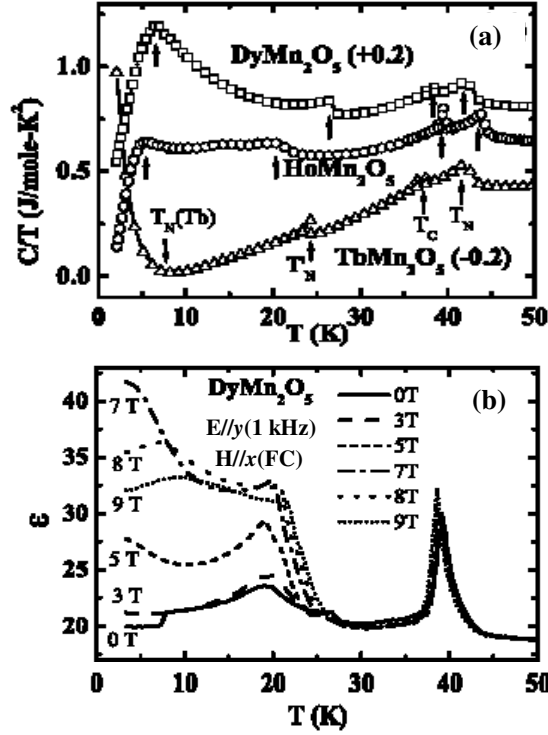


Figura 2.5: Figuras extraídas da Referência [17]. (a) Curvas de calor específico para DyMn_2O_5 , HoMn_2O_5 e TbMn_2O_5 . As flechas indicam o número de transições de fase para cada composto. (b) Dependência com a temperatura da constante dielétrica em DyMn_2O_5 (b) ao longo do eixo y para diferentes campos aplicados ao longo do eixo x .

ferroelétrica correspondente, tal como é mostrado na Figura 2.5 para o caso de DyMn_2O_5 , a qual foi extraída da Referência [17]. Isto indica claramente um acoplamento entre propriedades magnéticas e elétricas [17, 25]. De fato, para DyMn_2O_5 e TbMn_2O_5 , efeito magnetoeletrico gigante tem sido observado [17, 25, 26]. Outra propriedade física desta família é que suas estruturas magnéticas dependem fortemente do íon de terra rara e da temperatura. Estudos recentes das estruturas magnéticas de $(\text{Bi}, \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Dy})\text{Mn}_2\text{O}_5$ sugeriram que a geometria de rede complexa causa uma frustração magnética inerente neste sistema, na qual nem todas as interações de troca favoráveis podem ser satisfeitas

simultaneamente [18,22,23]. Uma breve descrição teórica de frustração magnética é dada no Apêndice C. Neste sistema, pequenos deslocamentos dos cátions de Mn^{3+} levantam essa frustração e reduzem a energia de troca [22,23]. Isto levaria a uma fase antiferroelétrica distorcida de vetores de deslocamento atômico, que seria fortemente acoplada à estrutura magnética, fornecendo um possível mecanismo para o forte acoplamento magnetoelétrico neste sistema. Se este cenário é correto, fortes correlações magnéticas podem ocorrer acima de T_N , tal como observado em outros sistemas magnéticos frustrados [27]. Portanto, neste sistema frustrado, uma investigação detalhada de tais correlações na fase paramagnética pode ser um passo essencial para um entendimento satisfatório das propriedades físicas neste sistema.

2.2.1 Fônons ativos em Raman

Da análise do grupo de fator [28] da estrutura ortorrômbica de RMn_2O_5 ($R=\text{Bi}$, Eu e Dy) com grupo espacial Pbam , no ponto Γ da Zona de Brillouin, obtém-se um total de 96 modos vibracionais, os quais são resumidos na Tabela 2.1. Do total, 48 ($\Gamma_{\text{Raman}} = 13A_g + 13B_{1g} + 11B_{2g} + 11B_{3g}$) são ativos em Raman, 36 ($\Gamma_{\text{IV}} = 8B_{1u} + 14B_{2u} + 14B_{3u}$) são ativos em infravermelho (IV), 9 ($9A_u$) são silenciosos e 3 ($\Gamma_{\text{acústico}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) são modos acústicos. Nosso interes está no estudo dos fônons ativos em Raman:

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 13A_g + 13B_{1g} + 11B_{2g} + 11B_{3g} \quad (2.1)$$

O tensor Raman para cada simetria é dado por:

$$A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix}; B_{3g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

Tabela 2.1: Notações de Wyckoff, simetria de sítios atômicos e representações irreduzíveis (fônon no ponto Γ) para o sistema RMn_2O_5 com grupo espacial Pbam.

Átomo	notação Wyckoff	simetria de sítio	representação irreduzível
Bi(Eu,Dy)	4g	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
Mn ⁴⁺	4f	C_2^z	$A_g + A_u + B_{1g} + B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3u}$
Mn ³⁺	4h	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
O1	4e	C_2^z	$A_g + A_u + B_{1g} + B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3u}$
O2	4g	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
O3	4h	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
O4	8i	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$
Classificação dos modos normais de vibração:			
$\Gamma_{Raman} =$			$13A_g + 13B_{1g} + 11B_{2g} + 11B_{3g}$
$\Gamma_{IR} =$			$8B_{1u} + 14B_{2u} + 14B_{3u}$
$\Gamma_{silencioso} =$			$9A_u$
$\Gamma_{acustico} =$			$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$

2.3 Resultados e análises experimentais

Nosso objetivo neste capítulo é estudar os fônons observados a partir dos espectros Raman em função da temperatura. Uma análise detalhada do comportamento da frequência e largura de linha dos fônons em torno da temperatura de transição antiferromagnética será feita. As medidas de espalhamento Raman serão complementadas por medidas de susceptibilidade magnética dc. As amostras utilizadas em nossos experimentos são monocristais de RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$). Detalhes do processamento das amostras

utilizadas são descritos no Apêndice I.

2.3.1 Espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram excitados com uma linha de 514,5 nm de um laser Ar^+ , aplicando uma potência de ~ 12 mW na amostra, levando a uma densidade de energia de ~ 100 W/cm². Os detalhes do aparato experimental são descritos no Apêndice H. As Figuras 2.6(a), 2.6(b) e 2.6(c) mostram os espectros Raman não polarizados de BiMn_2O_5 , EuMn_2O_5 e DyMn_2O_5 , respectivamente, para três temperaturas diferentes (18 K, 100 K e 300 K). Dos espectros Raman obtidos, somente alguns dos 48 modos esperados para cada cristal foram observados. Os modos restantes que não foram observados podem ser de intensidade muito baixa ou superpostos, dentro de nossa resolução experimental.

Da análise dos espectros Raman de BiMn_2O_5 à temperatura ambiente (ver Figura 2.6(a)), 19 modos foram observados nas posições de 185, 195, 200, 235, 245, 280, 300, 325, 345, 360, 405, 445, 480, 510, 545, 565, 595, 610 e 655 cm⁻¹. Para o cristal EuMn_2O_5 (ver Figura 2.6(b)), 11 modos Raman foram observados em 215, 295, 325, 335, 355, 450, 495, 535, 620, 665 e 685 cm⁻¹. Estas frequências também correspondem a medidas realizadas à temperatura ambiente. Na Figura 2.6(d) mostramos, em particular, uma análise de polarização dos espectros Raman para o cristal DyMn_2O_5 à temperatura ambiente. Isto foi possível tomando vantagem das faces naturais (001), (110), (1 $\bar{1}$ 0) do composto em menção. Detalhes das geometrias de polarização Raman são descritos no Apêndice B. Na Tabela 2.2 estão resumidas as posições dos 24 modos observados dos espectros Raman de DyMn_2O_5 , onde 8 são de simetria A_g , 8 de simetria B_{1g} , 4 de simetria B_{2g} e 4 de simetria B_{3g} .

Nossa análise de Raman polarizado para DyMn_2O_5 está em concordância com resulta-

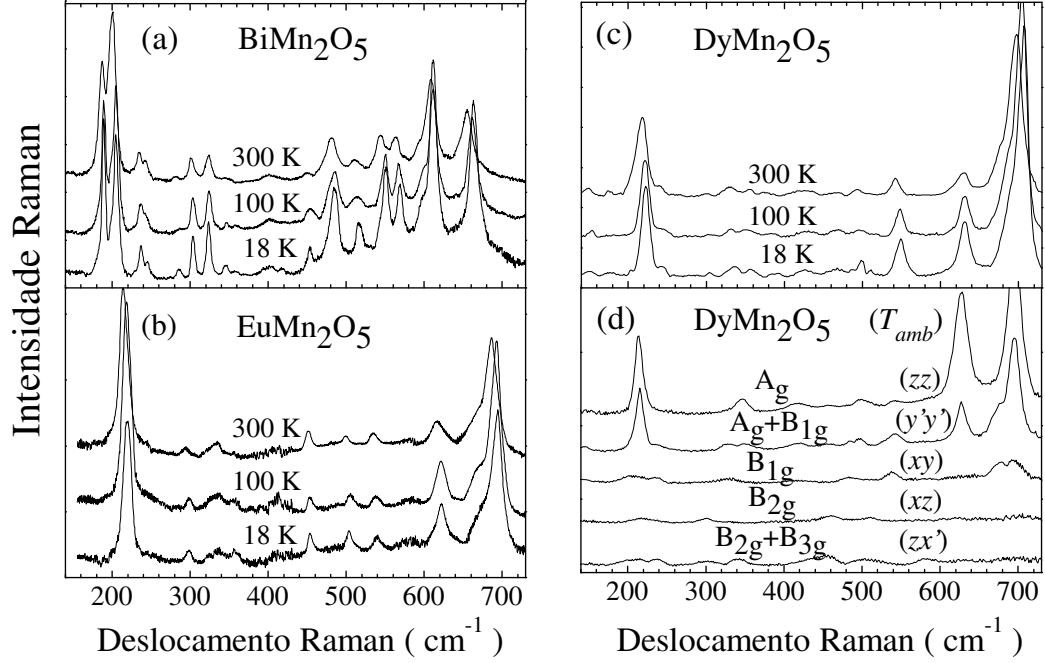


Figura 2.6: Espectros Raman não polarizados. (a) BiMn_2O_5 , (b) EuMn_2O_5 , e (c) DyMn_2O_5 a 10 K, 100 K, e 300 K. (d) Espectros Raman de DyMn_2O_5 para diferentes configurações de polarização à temperatura ambiente (T_{amb}).

dos previamente reportados por Mihailova *et al.* para o caso de HoMn_2O_5 e TbMn_2O_5 [29]. A Figura 2.7 mostra os resultados de simetria de espalhamento Raman obtidos por Mihailova e colaboradores [29]. Fazendo uma análise visual das Figuras 2.6 observamos que os espectros Raman dos cristais de EuMn_2O_5 e DyMn_2O_5 são muito similares, enquanto que para BiMn_2O_5 , os modos Raman são consideravelmente mais agudos, melhor definidos e deslocados para energias inferiores. Esta tendência é melhor percebida para modos de mais alta frequência ($>600 \text{ cm}^{-1}$). Também, vale a pena mencionar que os espectros Raman dos cristais estudados não mostram fônons adicionais na fase ferroelétrica de baixa temperatura com relação à fase paraelétrica, o qual sugere que os deslocamen-

Tabela 2.2: Frequências dos fônons classificados de acordo com a simetria P_{6mm} para o DyMn_2O_5 .

fônons A_g	fônons B_{1g}	fônons B_{2g}	fônons B_{3g}
215	146	218	318
350	206	305	441
418	237	458	496
461	328	511	583
500	419		
545	486		
627	538		
695	684		

tos iônicos associados com a fase ferroelétrica são bastante pequenos. Nossos resultados de espalhamento Raman em função da temperatura mostram comportamentos anômalos das frequências dos fônons, detectado para todos os cristais estudados. Neste trabalho, a análise é realizada para os fônons de baixa ($150 \text{ cm}^{-1} < \omega < 450 \text{ cm}^{-1}$) e alta frequência ($\omega > 500 \text{ cm}^{-1}$), os quais são descritos às vibrações de flexão Mn-O-Mn e de estiramento de ligações Mn-O, respectivamente. Uma análise das frequências e larguras de linha em função da temperatura dos fônons de altas e baixas frequências observados para os três monocristais em estudo será feita nas próximas seções.

Fônons de alta frequência ($\omega > 500 \text{ cm}^{-1}$) de RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$):

Começamos pelos resultados e análises dos fônons de alta frequência correspondentes a vibrações de estiramento Mn-O. Na Figura 2.8 mostramos uma porção selecionada dos espectros Raman de BiMn_2O_5 para diferentes temperaturas e no intervalo de frequências de 520 a 590 cm^{-1} . Neste intervalo de frequências é observado o comportamento das

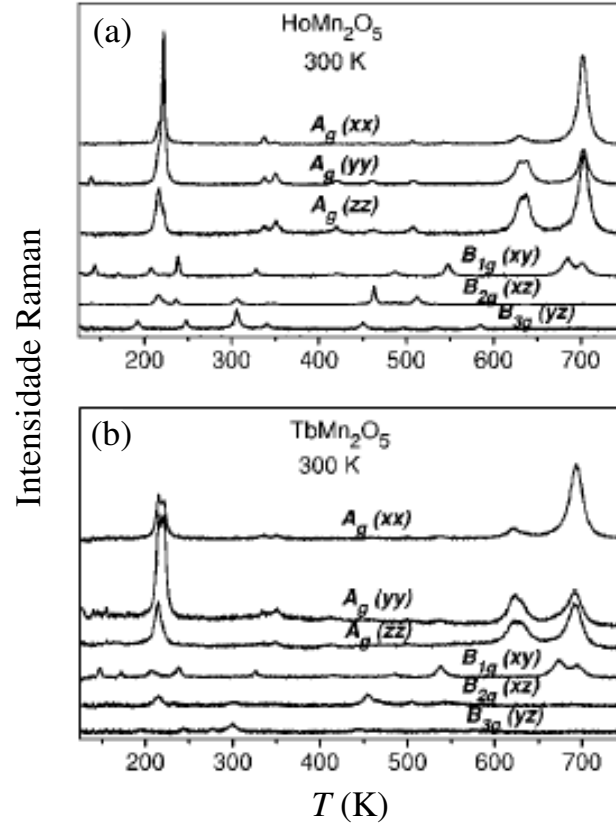


Figura 2.7: Espectros Raman polarizados de (a) HoMn_2O_5 e (b) TbMn_2O_5 a 300 K. Dados extraídos da Referência [29].

posições de dois fônons particulares (545 e 563 cm^{-1}) em função da temperatura, os quais são indicados por flechas como um guia aos olhos. Para uma análise mais quantitativa, realizamos um ajuste dos espectros Raman utilizando a forma de linha Lorentziana, permitindo assim obtermos os parâmetros de interesse. A Lorentziana é dada por:

$$\frac{2A}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2.2)$$

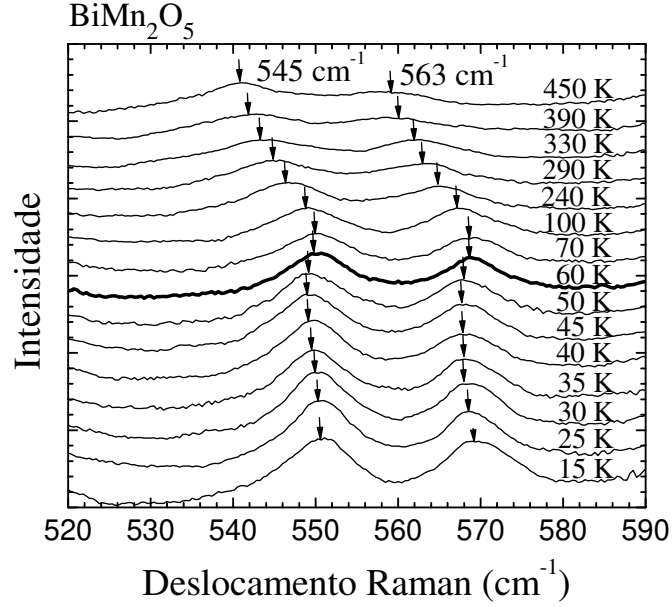


Figura 2.8: Porção selecionada dos espectros Raman de BiMn_2O_5 para várias temperaturas no intervalo de frequências de 520 a 590 cm^{-1} . O comportamento das posições dos modos fônons em 545 e 563 cm^{-1} são indicados por flechas como um guia aos olhos.

onde os parâmetros ω_0 , Γ e A representam a frequência, largura de linha e área (intensidade integrada) do fônon em análise. A Figura 2.9 mostra a dependência com a temperatura das frequências dos fônons em 520 , 590 , 610 e 655 cm^{-1} com suas respectivas larguras de linha na mesma ordem. Todas estas frequências apresentam um endurecimento convencional sob resfriamento até $T^* \sim 65 \text{ K}$, tal como mostram as Figuras 2.9(a)-(d). Em um comportamento convencional ou normal, o aumento da frequência do fônon com a diminuição da temperatura é devido principalmente à contração térmica da célula unitária e ao acoplamento anarmônico a outro fônon. Esta dependência convencional com a temperatura do deslocamento da frequência do fônon pode ser representada

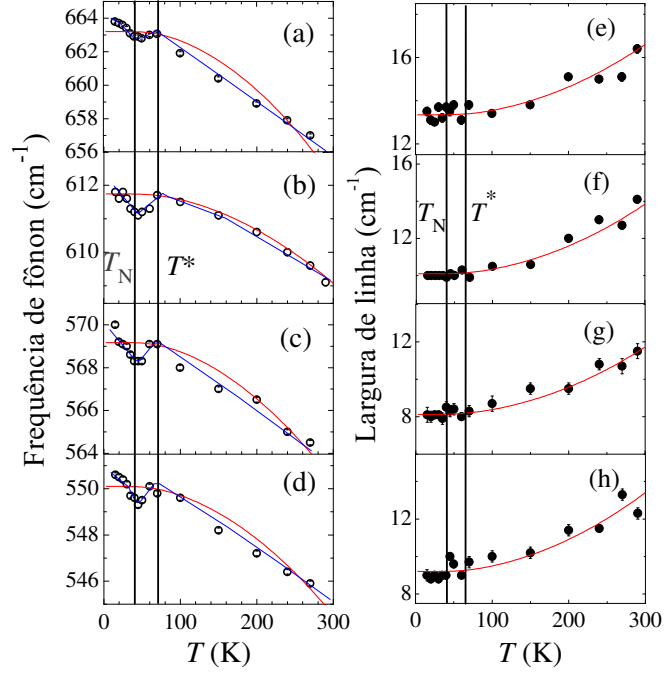


Figura 2.9: Dependência com a temperatura das (a)-(d) posições e suas respectivas (e)-(h) larguras de linha dos modos de alta frequência para BiMn_2O_5 , na mesma ordem. As curvas em azul são um guia aos olhos dos dados experimentais. As curvas sólidas em vermelho representam o ajuste utilizando as equações 2.3 e 2.4. As linhas verticais pontilhadas marcam a temperatura de transição antiferromagnética, T_N , enquanto que as linhas tracejadas indicam T^* , a temperatura abaixo da qual comportamento anômalo das frequências dos fônons é observado.

com a seguinte equação, levando em conta o processo de decaimento de um fônon em dois e três fônons [30]:

$$\omega(T) = \omega_o + A \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{2k_B T}} - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{3k_B T}} - 1} + \frac{3}{\left[e^{\frac{\hbar\omega_o}{3k_B T}} - 1 \right]^2} \right) \quad (2.3)$$

onde ω_0 é a frequência harmônica do modo óptico. Os parâmetros de anarmonicidade A

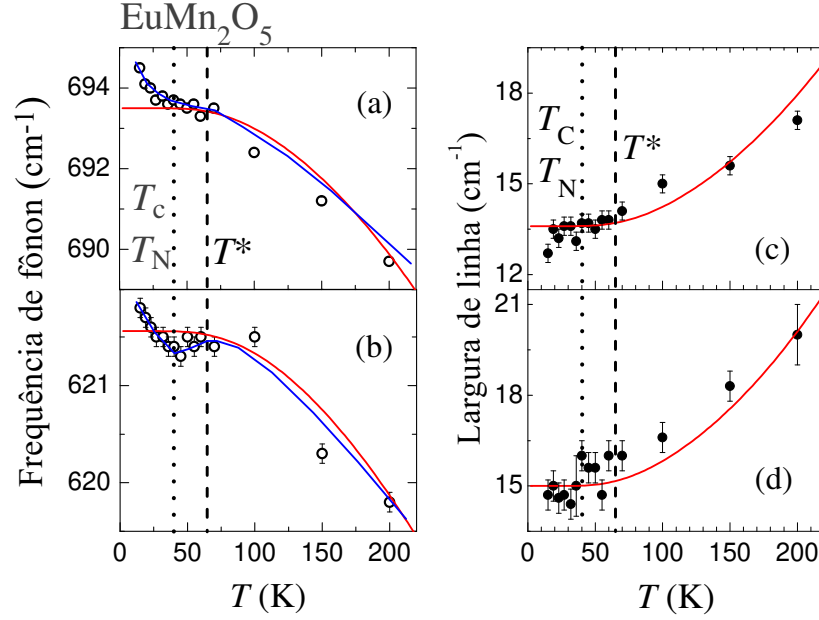


Figura 2.10: (a)-(b) Freqüências e suas (c)-(d) larguras de linhas em função da temperatura dos modos Raman selecionados de alta freqüência para EuMn_2O_5 , na mesma ordem. O comportamento dos dados experimentais das freqüências é indicada pela curva em azul como um guia aos olhos. As curvas sólidas em vermelho representam o ajuste dos dados experimentais, sugerindo um processo de três e quatro fônons [30]. As linhas verticais tracejadas indicam a temperatura característica T^* , enquanto que as linhas verticais pontilhadas marcam duas temperaturas, a temperatura de ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético da subrede de Mn, T_N e T_C , respectivamente. [24].

e B são parâmetros ajustáveis. $\omega(T)$ descreve a dependência com a temperatura de uma freqüência de fônon devido ao acoplamento de fônon anarmônico cúbico (processo de três fônons) e a termos quárticos (processo de quatro fônons). A análise da largura de linha do fônon dependente da temperatura é através do alargamento desta, devido principalmente ao decaimento anarmônico dos fônons. Similar ao deslocamento da freqüência do fônon em função da temperatura, a largura de linha do fônon pode ser calculada assumindo

também o processo de três e quatro fônons, representado pela equação [30]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_o + C \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{2k_B T}} - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{3k_B T}} - 1} + \frac{3}{\left[e^{\frac{\hbar\omega_o}{3k_B T}} - 1 \right]^2} \right) \quad (2.4)$$

onde C e D são parâmetros de anarmonicidade ajustáveis.

Nas Figuras 2.9(a)-(d), as curvas em vermelho correspondem à dependência normal para as frequências dos fônons devido a efeitos anarmônicos, representadas pela equação 2.3. Abaixo de T^* , uma mudança clara de comportamento ocorre, com um amolecimento anômalo dos fônons sob resfriamento até $T_N \sim 40$ K, a qual coincide com a temperatura de ordenamento magnético [18]. Para temperaturas abaixo de T_N , uma outra mudança de comportamento na frequência é observada, sendo um endurecimento anômalo dos fônons sob resfriamento. Devemos enfatizar que o endurecimento dos fônons abaixo de T_N não parece ser um fenômeno convencional neste caso, já que não se espera que a contração da rede devido a efeitos anarmônicos seja significativa neste intervalo de temperatura (temperatura de Debye ~ 235 K) [18], tal como mostra a curva em vermelho. Analisando as larguras de linha dos fônons de alta frequência das Figuras 2.9(e)-(h), observamos que as curvas sólidas em vermelho, as quais especificam a contribuição de decaimento de um fônon óptico em 2 e 3 fônons através da equação 2.4 [30], ajustam bem os comportamentos dos pontos experimentais das larguras de linha destes fônons. Conseqüentemente, as larguras de linha dos fônons de alta frequência em função da temperatura não revelaram nenhuma anomalia clara em T_N e T^* dentro da precisão de nosso experimento.

Para o cristal EuMn_2O_5 , as Figuras 2.10(a)-(b) e 2.10(b)-(c) mostram a dependência com a temperatura entre 15 e 200 K das posições (618 e 686 cm^{-1} à temperatura ambiente) e suas respectivas larguras de linha dos modos Raman mais pronunciados de alta frequência. Aqui, anomalias de frequências foram observadas similares às observadas

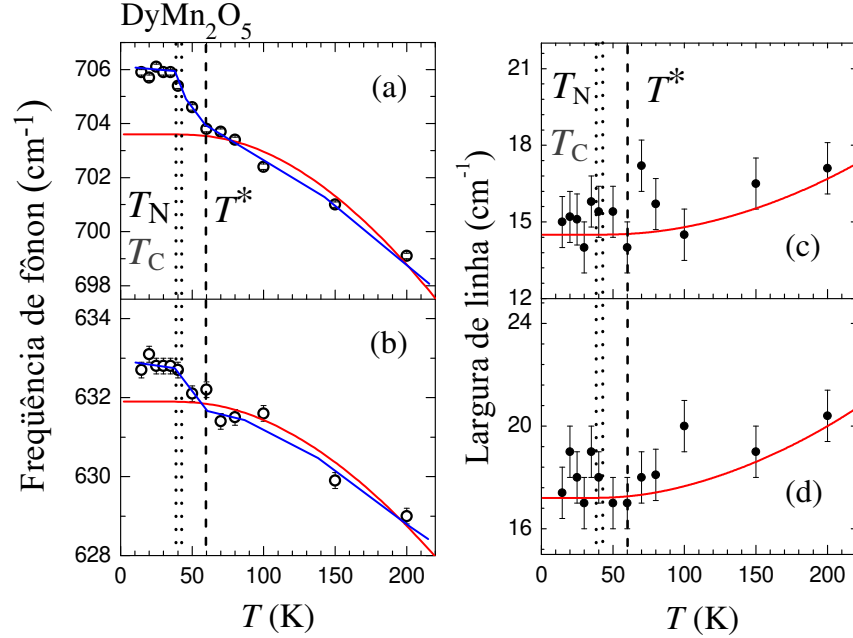


Figura 2.11: Dependência com a temperatura das (a)-(b)freqüências e suas correspondentes (c)-(d)larguras de linha, na mesma ordem, dos fônons de alta freqüência para DyMn_2O_5 . As curvas em azul são um guia aos olhos. As curvas em vermelho indicam o comportamento convencional devido a efeitos anarmônicos, utilizando as equações (a)-(b) 2.3 e (c)-(d) 2.4. As linhas verticais tracejadas indicam T^* , enquanto que as linhas verticais pontilhadas representam as temperaturas de ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético da subrede de Mn, T_N e T_C , respectivamente [17, 25].

para BiMn_2O_5 (ver Figura 2.9). Porém, a tendência do amolecimento dos fônons entre $T^* \sim 65$ K e $\sim T_N = T_C = 40$ K é claramente menos pronunciada para EuMn_2O_5 que para BiMn_2O_5 , onde T_C representa a temperatura de transição ferroelétrica. Por outro lado, os endurecimentos dos fônons que ocorrem abaixo de $\sim T_N$ e T_C são similares em magnitude para EuMn_2O_5 e BiMn_2O_5 . Também, as Figuras 2.10(b)-(c) mostram uma concordância razoavelmente boa entre as curvas calculadas através da equação 2.4, dada pelas curvas em vermelho, e os pontos experimentais das larguras de linha dos fônons

de alta frequência para EuMn_2O_5 . Desta maneira, os comportamentos das larguras de linha em função da temperatura dos modos de alta frequência não apresentam anomalias claras nas temperaturas próximas de T^* , T_N e T_C . Vale indicar que as medidas Raman em função da temperatura para EuMn_2O_5 também foram realizadas até 300 K, mas para uma melhor visão do comportamento dos parâmetros dos modos (frequência e largura de linha) a escala de temperatura é reduzida. Isto também é válido para o cristal DyMn_2O_5 .

Como ilustrado nas Figuras 2.11(a)-(b), a dependência com a temperatura das frequências dos modos de estiramento Mn-O mais pronunciados para DyMn_2O_5 desviam-se do comportamento normal, dado pela curva em vermelho, para temperaturas próximas de T^* . Aqui, o comportamento do modo em 705 cm^{-1} revela de novo a existência de duas temperaturas características, $T^* \sim 60 \text{ K}$ e $\sim T_C = 39 \text{ K}$, mostrando um endurecimento pronunciado dos fônons sob resfriamento entre T^* e $\sim T_C$, e uma frequência quase constante abaixo de $\sim T_C$. O modo em $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ parece mostrar um comportamento similar, embora as barras de erro, maiores neste caso, não permitam uma análise mais conclusiva. Já os dados experimentais das larguras de linha em função da temperatura (ver as Figuras 2.11(c)-(d)) seguem o comportamento teórico devido ao acoplamento anarmônico (curva sólida em vermelho), dado pela equação 2.4 [30], tendo portanto um comportamento normal das larguras de linha dos fônons no intervalo de temperatura medido.

Fônons de baixa frequência ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) de $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$):

A seguir, fazemos a análise dos dados experimentais dos modos de baixa frequência, os quais correspondem a vibrações de flexão Mn-O-Mn. Na Figura 2.12 mostramos uma

porção selecionada entre 160 e 230 cm^{-1} dos espectros Raman de BiMn_2O_5 para diferentes temperaturas entre 18 e 290 K. O comportamento das posições dos modos em 185

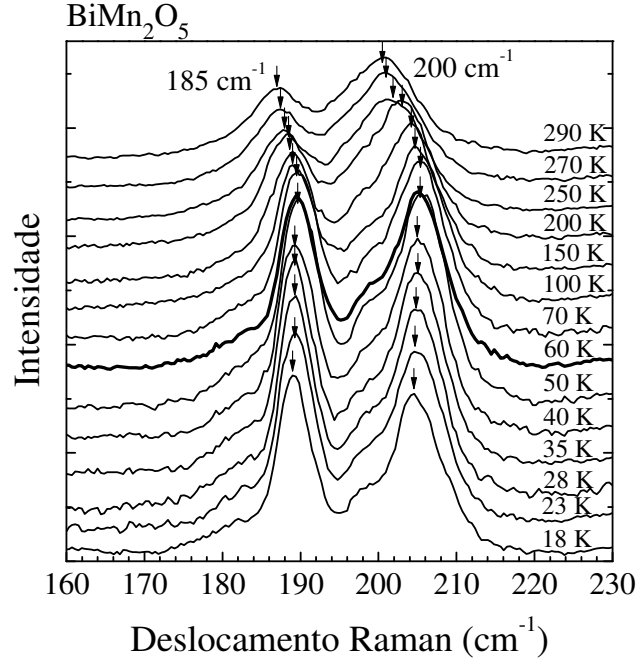


Figura 2.12: Porção selecionada dos espectros Raman de BiMn_2O_5 para diferentes temperaturas entre 18 e 290 K. A evolução das posições em 185 e 200 cm^{-1} são indicadas por flechas como um guia aos olhos.

e 200 cm^{-1} é indicado por flechas como um guia aos olhos. Um ajuste destes modos Raman não foi possível devido à existência de um terceiro modo entre eles, induzindo uma ambigüidade no ajuste. Entretanto, podemos observar claramente o amolecimento anômalo dos fônons abaixo da temperatura de ~ 60 K, a qual corresponde aproximadamente ao valor da temperatura característica, T^* . A Figura 2.13 mostra a dependência com a temperatura dos outros fônons de baixa frequência em 304 e 324 cm^{-1} e suas respectivas larguras de linha, na mesma ordem. Como pode ser observado, o deslocamento

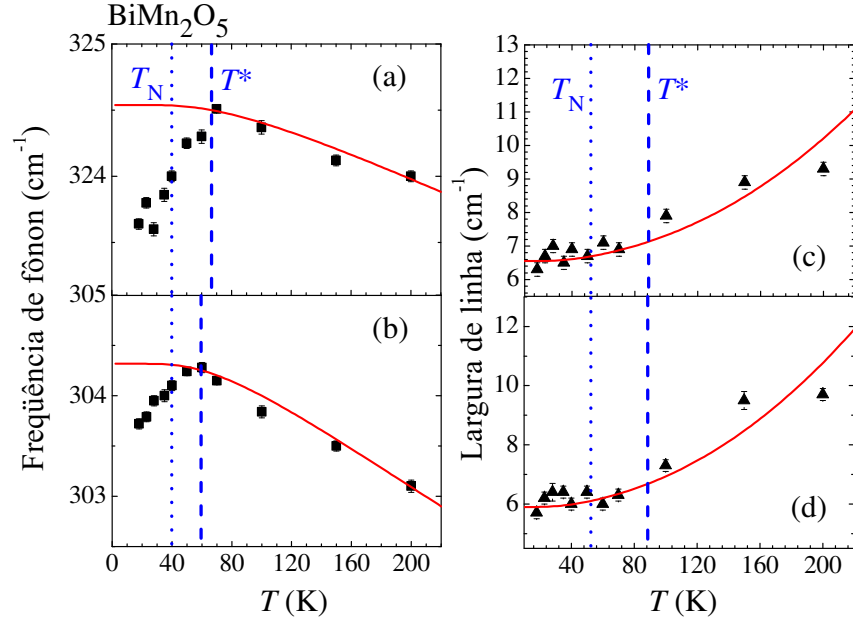


Figura 2.13: Dependência com a temperatura das (a)-(b) frequências em 300 e 323 cm^{-1} e suas respectivas (c)-(d) larguras de linha dos modos mais intensos na região de baixa frequência dos espectros Raman de BiMn_2O_5 . As curvas em vermelho correspondem ao comportamento convencional devido a efeitos anarmônicos, utilizando as equações 2.3 e 2.4, respectivamente. As linhas verticais pontilhadas representam a temperatura de transição antiferromagnética T_N , em quanto que as linhas verticais tracejadas indicam a temperatura característica T^* , abaixo da qual comportamentos anômalos dos fônons são observados.

das frequências desvia-se da dependência convencional, dada pela curva em vermelho, na temperatura característica T^* , enquanto que a evolução das larguras de linha segue o comportamento normal. Das Figuras 2.12 e 2.13(a)-(b) observamos que todos estes modos mostram endurecimento convencional dos fônons com o decréscimo da temperatura até $T^* \sim 60$ K. Abaixo de T^* , uma mudança clara em comportamento é observada, com um amolecimento dos fônons sob resfriamento do sistema.

As Figuras 2.14(a) e 2.14(b) mostram a dependência com a temperatura da posição e

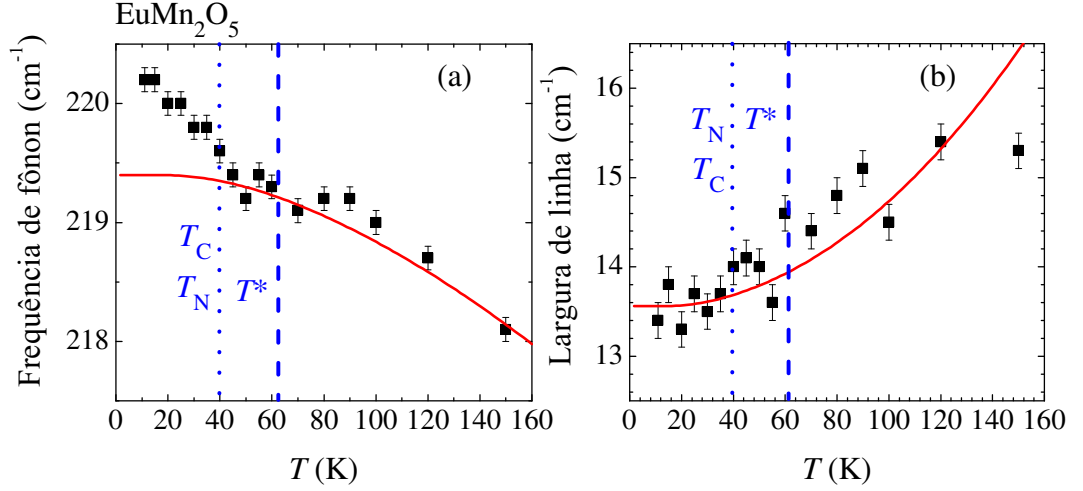


Figura 2.14: (a) e (b) mostram a variação com a temperatura da frequência e largura de linha, respectivamente, do modo mais intenso na região de baixa frequência dos espectros Raman de EuMn_2O_5 . As curvas sólidas em vermelho representam a dependência convencional devido ao espalhamento fônon-fônon anarmônico, utilizando as equações (a) 2.3 e (b) 2.4. As linhas verticais pontilhadas representam as temperaturas de ordenamento antiferromagnético e ferroelétrico, T_N e T_C , respectivamente. As linhas verticais tracejadas marcam T^* , abaixo da qual comportamentos anômalos dos fônons ocorrem

largura de linha, respectivamente, do modo mais intenso em 215 cm^{-1} na região de baixa frequência dos espectros Raman para o cristal EuMn_2O_5 . Na Figura 2.14(a), observa-se que a frequência do modo sofre um endurecimento anômalo abaixo de T^* em relação ao comportamento normal, dado pela curva em vermelho da equação 2.3. Este fenômeno é contrário ao que acontece para os modos, também de baixa frequência, de BiMn_2O_5 (ver Figura 2.8). Vale a pena mencionar que os deslocamentos anômalos dos modos de baixa frequência abaixo de T^* para BiMn_2O_5 e EuMn_2O_5 são diferentes em sinal, mas similares em magnitude. A largura de linha do fônon em 215 cm^{-1} não apresenta nenhuma anomalia no intervalo de temperatura medido, tal como mostra a Figura 2.14(b).

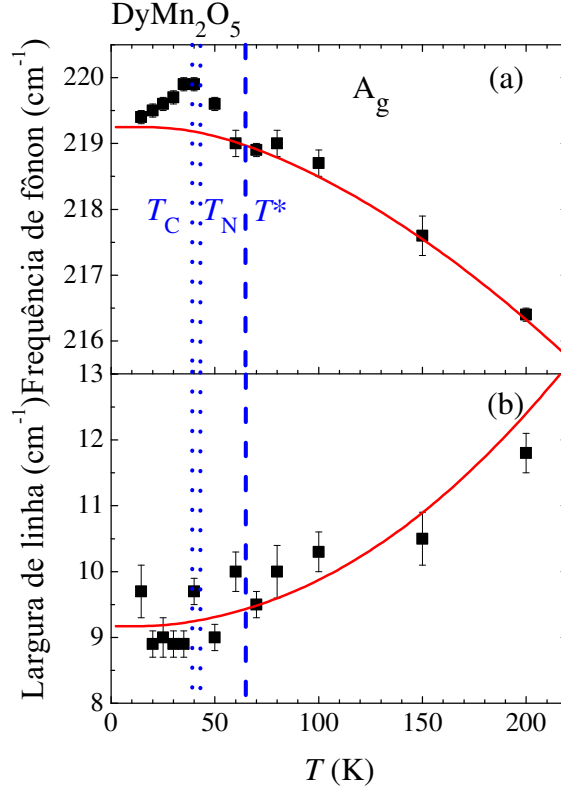


Figura 2.15: Dependência com a temperatura da (a) frequência e (b) largura de linha do modo mais intenso na região de baixa frequência dos espectros Raman de DyMn_2O_5 . As curvas em vermelho mostram a dependência convencional do fônon, dadas pelas equações (a) 2.3 e (b) 2.4. As linhas pontilhadas marcam T_N e T_C . A linha tracejada indica T^*

A evolução em função da temperatura da frequência e largura de linha do modo mais pronunciado em 215 cm^{-1} (simetria A_g) na região de baixa frequência dos espectros Raman para DyMn_2O_5 é mostrado nas Figuras 2.15(a) e 2.15(b). Aqui, similar aos fônons de alta frequência, observamos a existência de duas temperaturas características, $T^* \sim 65 \text{ K}$ e $\sim T_C = 39 \text{ K}$. Este modo mostra um endurecimento anômalo agudo sob resfriamento entre T^* e $\sim T_C$, e um amolecimento abaixo de $\sim T_C$. O último comportamento anômalo pode ser uma consequência dos deslocamentos iônicos de Mn e/ou anomalias das redes

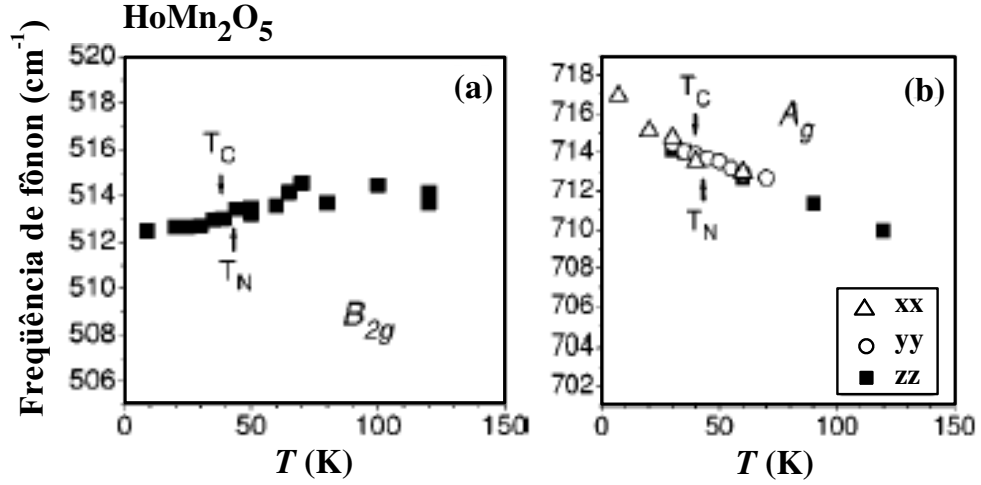


Figura 2.16: Gráficos de duas frequências em função da temperatura para HoMn_2O_5 extraídos da Referência [29].

cristalinas que ocorrem na temperatura de transição de fase ferroelétrica, T_C , [22, 24] associado com a perda de simetria de inversão na rede cristalina. Na Figura 2.15(b), observa-se que a dependência convencional devido a efeitos anarmônicos, dada pela curva em vermelho, ajusta razoavelmente bem os pontos experimentais da largura de linha do modo em 215 cm^{-1} no intervalo de temperatura medido, mostrando um comportamento normal da largura de linha em função da temperatura.

É relevante mencionar que o comportamento com a temperatura dos fônons de baixa frequência não é necessariamente idêntico ao dos fônons de alta frequência, já que o primeiro corresponde a vibrações de oxigênios modulando os ângulos Mn-O-Mn e o último envolve vibrações de estiramento modulando os comprimentos das ligações Mn-O. Por exemplo, para o caso de BiMn_2O_5 , podemos mencionar o comportamento em função da

temperatura entre fônons de alta (ver Figuras 2.9(a)-(d)) e baixa (ver Figuras 2.8(a)-(b)) frequência abaixo de T_C . Ao contrário dos fônons de alta frequência, os fônons de baixa frequência amolecem abaixo de T_C . Anomalias das frequências acima de T_N e/ou T_C também foram observadas no cristal HoMn_2O_5 , tal como mostra a Figura 2.16 extraída da Referência [29], mas um estudo detalhado sobre este comportamento anômalo não foi feito.

2.3.2 Susceptibilidade magnética

Para dar apoio à natureza da nova temperatura característica T^* evidenciada por deslocamentos dos fônons no sistema RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}, \text{Eu}$ e Dy), medidas detalhadas de susceptibilidade magnética-dc (χ) foram realizadas para o cristal BiMn_2O_5 entre 2 e 800 K aplicando um campo magnético externo de 1 Tesla (ver Figura 2.17). Detalhes do aparato experimental são descritos no Apêndice H.

Este composto particular foi escolhido porque o íon Bi^{3+} é diamagnético, contribuindo somente com uma porção independente da temperatura à susceptibilidade. Desta maneira, alguma anomalia relevante em $\chi(T)$ deve ser somente devido aos momentos magnéticos de Mn para este cristal. Um ajuste da curva de $\chi(T)$ no intervalo de temperatura entre 400 e 800 K utilizando a expressão da susceptibilidade magnética com a contribuição do termo diamagnético $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta_{CW})$ (ver Figura 2.17) dá $\chi_0 = -4.2(2) \times 10^{-4} \text{emu/mol}(\text{BiMn}_2\text{O}_5)$, $C = 2.69(2) \text{emu.K/mol}(\text{Mn})$ e $\Theta_{CW} = -253(3) \text{K}$. O termo diamagnético obtido do ajuste está em boa concordância com a predição teórica $\chi_0^{\text{teo}} = -4.06 \times 10^{-4} \text{emu/mol}(\text{BiMn}_2\text{O}_5)$ (vide Apêndice D, seção D.1). Também, a partir da constante de Curie paramagnética C , calculada experimentalmente, um momento efetivo de $4.64\mu_B/\text{Mn}$ é obtido, o qual é um valor intermediário dos valores teóricos de Mn^{3+} ($4.90\mu_B/\text{Mn}$) e Mn^{4+} ($3.87\mu_B/\text{Mn}$) [31].

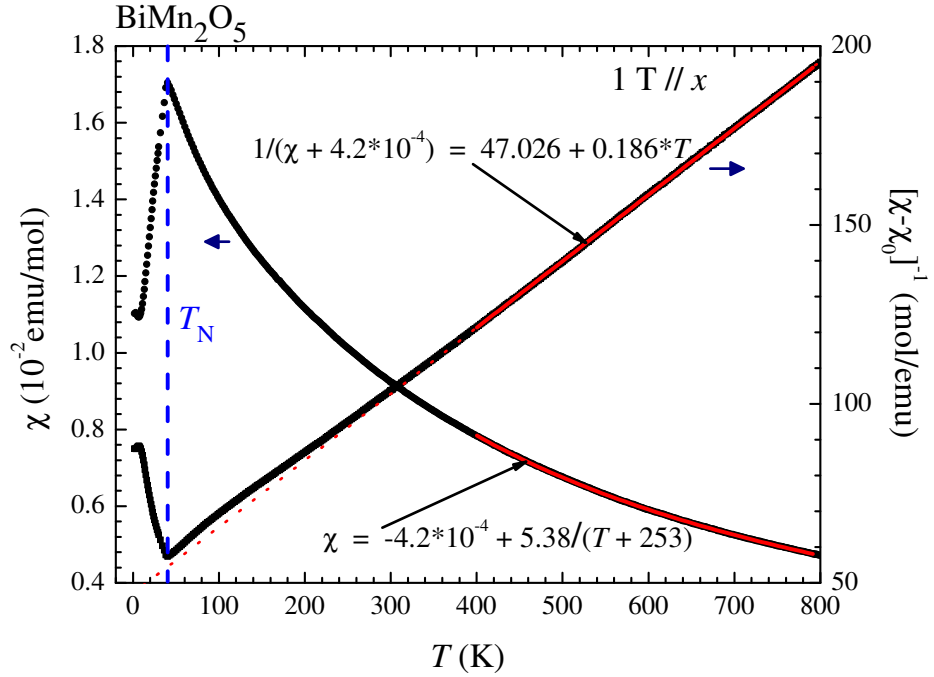


Figura 2.17: Curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ e sua inversa $[\chi(T) - \chi_0]^{-1}$ em função da temperatura do cristal BiMn_2O_5 . Para o inverso da susceptibilidade, a linha sólida representa o comportamento de Curie-Weiss entre 400 e 800 K e a linha pontilhada é a extrapolação desse comportamento. A linha tracejada vertical marca a temperatura de transição de fase antiferromagnética, T_N .

A Figura 2.18(a) mostra a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, no intervalo de 2 a 400 K, após a subtração do termo diamagnético χ_0 experimentalmente obtido, $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$. A curva sólida em vermelho indica a extrapolação do comportamento paramagnético Curie-Weiss no intervalo de alta temperatura entre 400 e 800 K. Na Figura 2.18(a) pode ser notado que $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$ começa a se desviar significativamente do comportamento de Curie-Weiss, dado pela linha sólida em vermelho, a uma temperatura da ordem de $|\Theta_{CW}|$ devido a correlações magnéticas. A curva em $T_N = 40$ K indica o início de ordem magnética de longo alcance, também con-

sistente com observações prévias [18, 20]. Aqui podemos enfatizar que o parâmetro de frustração $|\Theta_{CW}|/T_N = 6.3$ indica claramente que este é um material magneticamente frustrado. Informação adicional do comportamento das correlações magnéticas na fase paramagnética pode ser ganha pela derivada do inverso da susceptibilidade em relação à temperatura, $d(\chi(T) - \chi_0)^{-1}/dT$, tal como mostra a Figura 2.18(b). Nesse gráfico, podemos observar que a curva $d(\chi(T) - \chi_0)^{-1}/dT$ sofre um desvio da curva constante, referente à derivada do comportamento de Curie-Weiss, abaixo de $\sim |\Theta_{CW}|$. Os pontos de inflexão de $d(\chi(T) - \chi_0)^{-1}/dT$ nas temperaturas de ~ 160 K e ~ 65 K, observados na Figura 2.18(b), são indicativos de comportamento magnético complexo na fase paramagnética, provavelmente devido a interações de troca com sinais e/ou magnitudes diferentes neste sistema. É interessante notar que o ponto de inflexão bastante abrupto de $d(\chi(T) - \chi_0)^{-1}/dT$ a ~ 65 K coincide com a temperatura abaixo da qual deslocamentos anômalos dos fônons foram observados por espalhamento Raman.

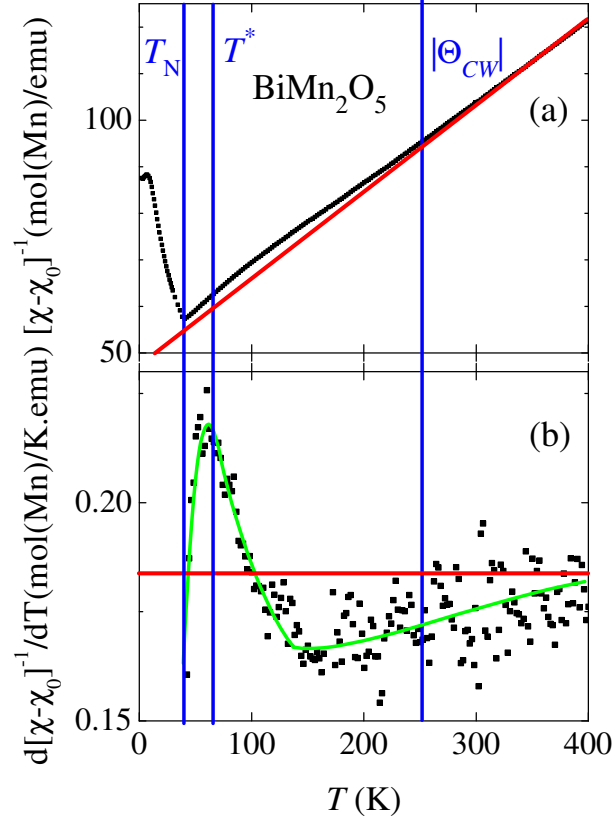


Figura 2.18: (a) Dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade magnética do cristal BiMn_2O_5 , depois de subtrair o termo diamagnético χ_0 . A curva em vermelho representa a extrapolação do comportamento de Curie-Weiss entre 400 e 800 K (Figura 2.17). (b) Derivada de (a) em relação à temperatura. A curva em verde é um guia aos olhos e a linha em vermelho é a predição da lei de Curie-Weiss. As linhas verticais sólidas marcam a temperatura de Néel (T_N), módulo da temperatura de Curie-Weiss ($|\Theta_{CW}|$) e a temperatura abaixo da qual anomalias dos fônons foram observados (T^*).

2.4 Discussão

Como descrito acima, as anomalias dos fônons de alta e baixa frequência são claramente observadas abaixo de uma temperatura característica, $T^* \sim 60 - 65$ K, para os três cristais em estudo, RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$). Na dependência com a temperatura, o comportamento da susceptibilidade magnética em BiMn_2O_5 próximo de T^* (ver Figura 2.18(b)) sugere que os deslocamentos anômalos dos fônons podem estar correlacionados a magnetismo. Em geral, em materiais magnéticos, a mudança de frequência com a temperatura de um fônem α é dada pela seguinte equação [5]:

$$\Delta\omega_\alpha(T) = (\Delta\omega_\alpha)_{rede} + (\Delta\omega_\alpha)_{anarm} + (\Delta\omega_\alpha)_{ren} + (\Delta\omega_{\alpha})_{sf} \quad (2.5)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 2.5, $(\Delta\omega_\alpha)_{rede}$, tem contribuição à frequência do fônem da expansão/contração da rede devido à anarmonicidade e/ou efeitos de magnetostricção. Este termo da contribuição da rede não pode explicar o comportamento anômalo da frequência dos fônons abaixo de T^* , uma vez que não foram reportados anomalias dos parâmetros de rede nessa temperatura característica relacionados à expansão/contração da rede. O segundo termo da equação 2.5, $(\Delta\omega_\alpha)_{anarm}$, é a contribuição anarmônica intrínseca, ou seja, o deslocamento da frequência anarmônica a volume constante. Também, esse termo da contribuição anarmônica pura não explica o comportamento anômalo da frequência dos fônons abaixo de T^* , uma vez que não foram observados anomalia da largura de linha dos phonon em T^* . O terceiro termo da equação 2.5, $(\Delta\omega_\alpha)_{ren}$, indica o efeito ao fônem α de uma renormalização dos estados eletrônicos que possam ocorrer próximos a T^* . O carácter isolante deste sistema para todas as temperaturas indica que o sistema RMn_2O_5 não apresenta algum efeito de renormalização de estados eletrônicos em T^* . Portanto, sugerimos que a única explicação provável para o

comportamento anômalo da frequência dos fônons abaixo de T^* é devido ao acoplamento spin-fônon, dado pelo termo $(\Delta\omega_\alpha)_{sf}$ da equação 2.5. De fato, é bem conhecido que ordem e/ou correlações magnéticas podem acoplar-se às frequências dos fônons através de uma modulação da integral de troca pelas vibrações da rede cristalina [4–8, 32]. O deslocamento da frequência do fônon causado por este acoplamento é proporcional à função de correlação de pares de spin $\Phi = \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ e à derivada segunda da integral de troca em relação à coordenada normal do fônon, $\lambda = \partial^2 J_{ij} / \partial x^2$, [4, 5, 8]. O primeiro termo, Φ , depende diretamente da estrutura magnética e correlações magnéticas dependentes da temperatura, enquanto que o segundo termo, λ , pode variar fortemente com os parâmetros estruturais tais como o ângulo de supertroca Mn-O-Mn e geralmente assume-se que seja independente da temperatura. Detalhes do acoplamento spin-fônon é descrito no Apêndice E. Em sistemas magnéticos convencionais, a função de correlação de spin Φ é desprezível na fase paramagnética. Porém, em sistemas magneticamente frustrados, um estado paramagnético altamente correlacionado é tipicamente formado acima de T_N [27] e portanto Φ não será nulo. Em nosso caso, além de sistema frustrado, os fônons de alta, correspondentes a vibrações de estiramento das ligações Mn-O, e de baixa frequência, associados com modulações do ângulo de ligação Mn-O-Mn, podem realmente modular as interações de supertroca no sistema RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$) [5–7], dando também apoio ao mecanismo spin-fônon. Portanto, nossos resultados apontam a um cenário de fortes correlações magnéticas para temperaturas significativamente acima de T_N , sustentando fortemente a hipótese de frustração magnética inerente causada pela geometria de rede complexa desta família [22, 23]. Esta hipótese é bastante reforçada pelo grande parâmetro de frustração ($|\Theta_{CW}|/T_N = 6.3$), obtida para BiMn_2O_5 a partir dos dados de susceptibilidade magnética descritos acima e também reportados na Referência [20]. Podemos também fazer menção que amolecimento de fônon sob resfriamento devido ao

acoplamento spin-fônon no estado paramagnético foi também reportado recentemente no sistema frustrado ZnCr_2O_4 [8]. É relevante notar que correlações magnéticas foram observadas em BiMn_2O_5 ainda a temperaturas muito mais altas que T^* , tal como mostra a Figura 2.18. Estas correlações magnéticas acima de T^* podem também contribuir com os deslocamentos dos fônons através do mecanismo spin-fônon. Porém, uma dependência com a temperatura presumivelmente suave de tais correlações faria os deslocamentos dos fônons correspondentes impossíveis de serem separados dos deslocamentos devido a anarmonicidade e à expansão térmica. Portanto, neste caso, a nova temperatura característica, T^* , sugerida neste capítulo, não parece marcar o início das correlações magnéticas, porém indica uma transição entre estados com correlações magnéticas de naturezas e/ou intensidades distintas. O ponto de inflexão bastante abrupto de $d(\chi(T) - \chi_0)^{-1}/dT$ na temperatura de $\sim T^*$ pode ser outra manifestação de tal transição, tal como é observado na Figura 2.18. Também, vale a pena indicar que não foram observadas nenhuma anomalias na largura de linha dos fônons nos materiais estudados, sugerindo que o comportamento das fortes correlações magnéticas na fase paramagnética não têm efeito sobre o processo de decaimento dos fônons.

Também, um aspecto interessante de nossos resultados é a dependência com o íon de terra rara R das anomalias dos fônons no intervalo de temperatura entre T_C/T_N e T^* da fase paramagnética no sistema $(\text{Bi}, \text{Eu}, \text{Dy})\text{Mn}_2\text{O}_5$. Esta dependência se dá tanto para os fônons de alta como de baixa frequência. Por exemplo, para o caso dos fônons de alta frequência, enquanto amolecimentos destes são claramente observados para $R = \text{Bi}$ sobre resfriamento abaixo de T^* (ver Figura 2.9), esta tendência é menos pronunciada para $R = \text{Eu}$ (ver Figura 2.10), e é invertida a um endurecimento anômalo para $R = \text{Dy}$ (ver Figura 2.11). Os fônons de baixa frequência apresentam também uma dependência com o íon R entre T_C/T_N e T^* , onde os fônons amolecem abaixo de T^* para $R = \text{Bi}$ (ver Figuras 2.12

e 2.8), enquanto que para $R = \text{Eu}$ e Dy os fônons apresentam endurecimento anômalo, tal como mostram as Figuras 2.14 e 2.15, respectivamente. Esta tendência parece ser correlacionada com o raio iônico dos íons de R , onde os valores para $R = \text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} , and Dy^{3+} são $r = 1.17 \text{ \AA}$, $1.066 \text{ \AA}$, e $1.027 \text{ \AA}$, respectivamente [33]. Isto justifica-se em que os íons de Bi e Eu são não magnéticos e o íon magnético de Dy se ordena abaixo de $\sim 10 \text{ K}$ [25]. De acordo com a interpretação de acoplamento spin-fônon, os diferentes sinais dos deslocamentos Raman abaixo de T^* , observados no sistema RMn_2O_5 , devem ser devido a uma mudança no sinal da função de correlação de spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, ao menos para alguns pares de íons de Mn. Desta maneira, as correlações paramagnéticas podem ser sensíveis ao íon particular R . Por outro lado, não é implausível sustentar que as distintas correlações magnéticas na fase paramagnética, evidenciadas aqui, sejam um efeito precursor que levam a distintas estruturas magnéticas ordenadas de longo alcance abaixo de T_N .

Finalmente, além do comportamento não convencional na fase paramagnética, anomalias dos fônons e/ou mudanças de comportamento também foram observados para temperaturas abaixo de T_C e/ou T_N , sendo em alguns casos com sinais opostos e em outros o mesmo sinal com relação ao comportamento entre T_C/T_N e T^* . De fato, para $R = \text{Bi}$ e Eu observa-se amolecimentos dos modos de alta frequência, associados a vibrações de estiramento da ligação Mn-O, entre T_C/T_N e T^* e endurecimentos destes fônons abaixo de T_N (ver Figuras 2.9 e 2.10). Ao contrário dos fônons de alta frequência para $R = \text{Bi}$ e Eu , os modos de baixa frequência não mudam de sinal abaixo de T_N (ver Figuras 2.12, 2.8 e 2.14). Para $R = \text{Dy}$, o endurecimento anômalo do modo de alta frequência em 705 cm^{-1} abaixo de T^* é transformado em um comportamento quase constante abaixo de T_C (ver Figura 2.11). Esta tendência não necessariamente se dá para os fônons de baixa frequência de $R = \text{Dy}$, onde o endurecimento anômalo dos modos abaixo de T^* transforma-se em um amolecimento abaixo de T_C (ver Figura 2.15). A origem das anomalias dos fônons

de alta e baixa frequência abaixo de T_C e T_N pode ser de duas maneiras: A primeira possibilidade é de novo o acoplamento spin-fônon. De fato, o ordenamento magnético de longo alcance nesta família pode frustrar parte das interações de troca [22, 23], levando a uma mudança de sinal da função de correlação de spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, ao menos para alguns pares i, j . Porém, uma mudança descontínua das frequências dos fônons seria esperado em T_N , mais que uma mudança só de comportamento. A segunda possibilidade, e mais provável, são as anomalias dos fônons serem uma consequência dos deslocamentos iônicos de Mn e/ou anomalias dos parâmetros da rede cristalina que ocorrem na temperatura de transição ferroelétrica, T_C [22, 24]. Em relação à segunda hipótese, devemos mencionar que o estado ferroelétrico provável para BiMn_2O_5 a baixa temperatura não é todavia definitivamente estabelecido na literatura, embora uma anomalia na constante dielétrica foi observada para uma temperatura próxima de T_N [20].

2.5 Conclusões

Em resumo, nossos resultados de espalhamento Raman revelaram a existência de uma nova temperatura característica, $T^* \sim 1.5T_N$, abaixo da qual fortes correlações magnéticas ocorrem, no sistema frustrado RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}, \text{Eu}$ e Dy). O sinal e magnitude dos deslocamentos dos fônons de alta e baixa frequência na fase paramagnética ($T_N < T < T^*$) são diferentes para cada íon de terra rara R , indicando uma evolução das correlações paramagnéticas com R . Tais observações, junto com o parâmetro de frustração ($|\Theta_{CW}|/T_N = 6.3$) obtida para o cristal BiMn_2O_5 , dá suporte à frustração magnética neste sistema, presumivelmente causada por sua geometria de rede complexa. As anomalias dos fônons descritos aqui não sustentam um incremento gradual de correlações de spin sob resfriamento até T_N , mas sugere o estabelecimento de um interessante estado magnético cor-

relacionado abaixo de T^* . Por exemplo, a formação de um protetorado de diretores de spin, tal como achado para o sistema magneticamente frustrado ZnCr_2O_4 [34], não pode ser descartado. De qualquer forma, o comportamento das correlações magnéticas na fase paramagnética observadas nesta família multiferróica é certamente interessante e requer mais investigação.

Capítulo 3

Acoplamento spin-rede mediado por elétrons itinerantes no composto metálico magneticamente frustrado GdAl_3

3.1 Introdução

Neste capítulo abordaremos o estudo dos modos vibracionais da rede cristalina em função da temperatura do composto intermetálico GdAl_3 com frustração magnética. Medidas de susceptibilidade magnética dão apoio na análise dos dados. Em geral, os compostos intermetálicos de terras raras com metais não magnéticos exibem uma grande variedade de comportamentos magnéticos, tal como campo elétrico cristalino, interações de troca, acoplamentos magnetoelástico, etc. [35–37]. A principal característica destes compostos está no caráter localizado do magnetismo que advém da camada $4f$, o qual

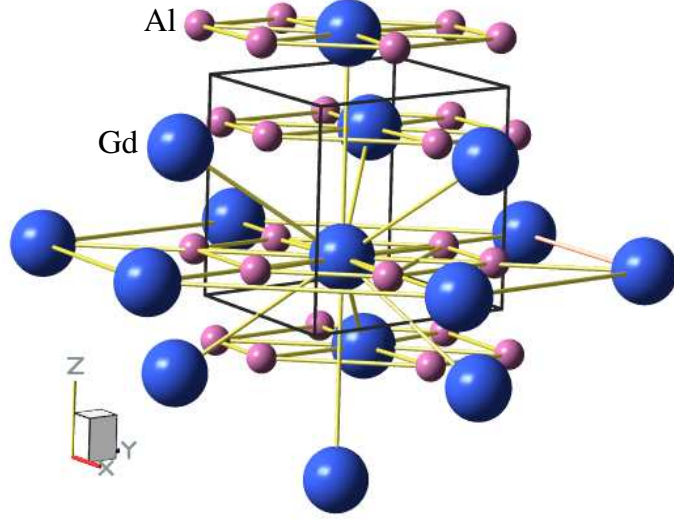


Figura 3.1: Representação da estrutura cristalográfica de GdAl_3 hexagonal.

permite estudar quantitativamente e com grande detalhe as propriedades dos momentos magnéticos sujeito a interações entre eles e com seus arredores. Este capítulo estuda o acoplamento spin-rede de segunda ordem através dos deslocamentos atômicos, o qual pode ser sondado pelo acoplamento spin-fônon, acessado por espalhamento Raman. Esta técnica pode sondar diretamente as correlações de spins dos vizinhos mais próximos, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, e também fornecer informação do mecanismo microscópico do acoplamento magnético [4–14], conforme já vimos no Capítulo 2 desta tese.

Estudos detalhados do acoplamento spin-fônon têm sido focalizados em sistemas de metais de transição, onde acredita-se que as interações magnéticas sejam, na maioria dos casos, interações de supertroca d - p - d . Estas interações são de curto alcance e extremamente sensíveis a deslocamentos atômicos dos íons não magnéticos que estão intervindo no

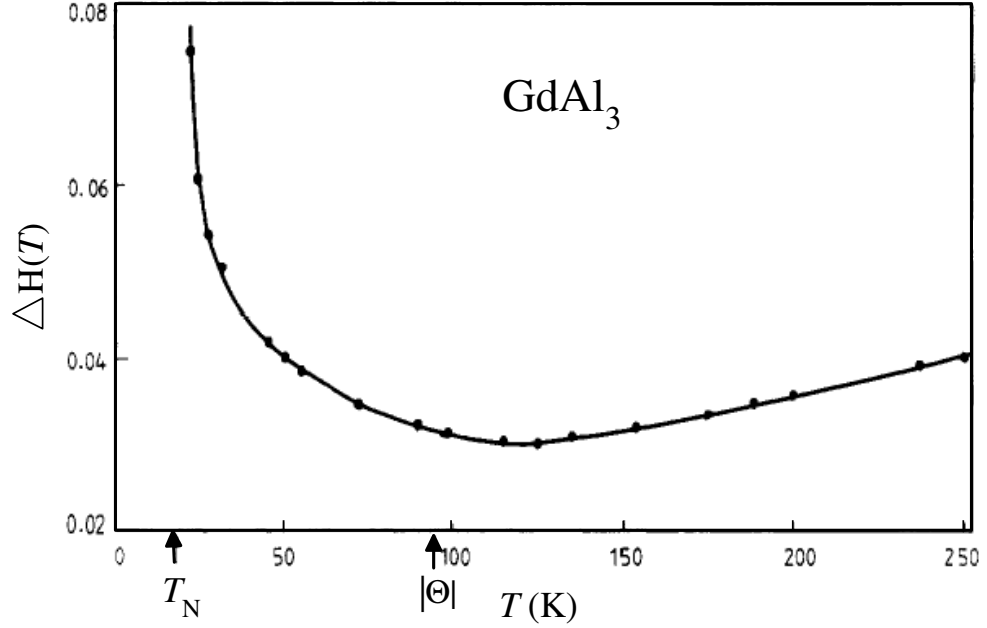


Figura 3.2: Largura de linha do sinal de ressonância paramagnética de elétrons em função da temperatura no cristal $GdAl_3$ (extraído da Referência [41]).

sistema [4–7,9–14]. Este é o caso, por exemplo, do sistema RMn_2O_5 , estudado no Capítulo 2 desta tese. Por outro lado, em muitos sistemas metálicos as interações magnéticas são mediadas pelos elétrons de condução via o mecanismo de troca Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [38]. Neste caso, um acoplamento entre interações RKKY e a rede cristalina também pode ser esperado, e poderia ser relevante à física de compostos metálicos magnéticos.

3.2 Propriedades físicas

O composto protótipo escolhido para este estudo é o monocristal de $GdAl_3$ intermetálico. Este é um membro dos compostos tri-aluminato das terras raras leves, RAl_3

(La a Gd). À temperatura ambiente, esta família apresenta uma estrutura tipo-Ni₃Sn hexagonal com grupo espacial P6₃/mmc (D_{6h}⁴) [39, 40]. A Figura 3.1 mostra uma visão da estrutura cristalográfica de GdAl₃ hexagonal. Nesta estrutura, cada átomo de Gd tem seis átomos de Gd como vizinhos magnéticos mais próximos em planos consecutivos ao longo do eixo z (3 acima e 3 abaixo) a uma distância de 4.3 Å, dois segundos vizinhos mais próximos no próximo plano ao longo do eixo z a uma distância de 4.6 Å, e seis átomos de Gd no mesmo plano a uma distância de 6.3 Å. O magnetismo deste composto baseado em Gd é particularmente relevante devido a que a camada 4*f* do íon de Gd (Gd³⁺) é semi cheia com sete elétrons, sendo desta maneira esfericamente simétrica com momento magnético orbital nulo. Neste caso, efeitos de campo elétrico cristalino, também como algum efeito que advenha do acoplamento spin-órbita, não exerce um papel dominante. Os elétrons 4*f* localizados do íon de Gd exercem um importante papel nas características físicas deste composto intermetálico, onde a interação principal entre os elétrons 4*f* magnéticos via a polarização dos elétrons de condução dá-se através do mecanismo RKKY. Breve descrição teórica do mecanismo RKKY é dado no Apêndice F. Estudos prévios indicaram que GdAl₃ apresenta ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel $T_N \sim 18$ K, a qual é surpreendentemente baixa comparada com o valor da temperatura de Curie-Weiss, $\Theta_{CW} \sim -90$ K [41]. Esses parâmetros dão um parâmetro de frustração $|\Theta_{CW}|/T_N \sim 5$, o qual é um bom indicador de interações magnéticas frustradas neste sistema. Isto é evidenciado por medidas de ressonância paramagnética de elétrons [41], onde os dados mostram um forte alargamento da largura de linha abaixo de uma temperatura de ~ 50 K (ver a Figura 3.2, extraída da Referência [41]), além de um deslocamento do fator g de Gd abaixo dessa temperatura. Estas observações indicam fortes correlações de spin de curto alcance abaixo de ~ 50 K neste sistema. Roggiero e colaboradores [42], sugeriram que frustração magnética entre interações competidoras ferro- e antiferromagnética pode

ser devido a uma combinação da natureza oscilatória da interação RKKY e a geometria da rede hexagonal de GdAl_3 .

3.2.1 Fônons ativos em Raman

Baseado na estrutura cristalina hexagonal e usando o método de análise do grupo de fator [28], a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irredutíveis do grupo de fator D_{6h} foi calculada e resumida na Tabela 3.1. De acordo com a Tabela 3.1, 5 fônons ativos em Raman ($\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g}$) são esperados. Os tensores de polarizabilidade dos modos ativos em Raman são:

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; E_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$E_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

3.3 Resultados e análises experimentais

Para o experimento de espalhamento Raman foram utilizados cinco cristais de GdAl_3 nomeados como GA1, GA2, GA3, GA4 e GA5. A amostra GA1 refere-se a uma amostra de superfície polida no plano xz . A superfície da amostra GA1 foi sujeita à atmosfera ambiente por uns poucos meses entre o polimento e as medidas Raman. As amostras GA2 e GA3 correspondem a amostras de superfícies naturalmente crescidas no plano xy e xz . Estas amostras foram usadas depois de serem expostas à atmosfera ambiente por vários meses entre crescimento e experimento. As medidas Raman na amostra GA2 foram

Tabela 3.1: Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de GdAl_3 (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$) e os modos Raman experimentalmente observados (em cm^{-1}).

Átomos	notação Wyckoff	sítio de simetria	representação irredutível
Gd	2c	D_{3h}^1	$\text{A}_{2u} + \text{B}_{1g} + \text{E}_{1u} + \text{E}_{2g}$
Al	6h	C_{2v}^1	$\text{A}_{1g} + \text{A}_{2g} + \text{A}_{2u} + \text{B}_{1g} + \text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{E}_{1g} + 2\text{E}_{1u} + 2\text{E}_{2g} + 3\text{E}_{2u}$
Total			$\text{A}_{1g} + \text{A}_{2g} + 2\text{A}_{2u} + 2\text{B}_{1g} + \text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{E}_{1g} + 3\text{E}_{1u} + 3\text{E}_{2g} + 3\text{E}_{2u}$
Classificação dos modos normais de vibração:			$\Gamma_{\text{Raman}} = \text{A}_{1g} + \text{A}_{2g} + \text{E}_{1g} + 3\text{E}_{2g}$ $\Gamma_{\text{IR}} = \text{A}_{2u} + \text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{E}_{1u} + 3\text{E}_{2u}$ $\Gamma_{\text{acústico}} = \text{A}_{2u} + 2\text{E}_{1u}$
Modos Raman observados: (300 K)			
		$\frac{\text{A}_{1g}}{292}$	$\frac{\text{E}_{1g}}{83}$
			$\frac{\text{E}_{2g}}{100}$
			198
			270

feitas uns poucos meses antes que as medidas Raman na amostra GA3. Finalmente, as amostras GA4 e GA5, as quais apresentam superfícies frescas no plano xy . As amostras de superfícies frescas GA4 e GA5 foram obtidas clivando as amostras GA2 e GA3, respectivamente. Vale a pena indicar que as amostras GA4 e GA5 foram mantidas em vácuo por várias horas entre a clivagem do cristal e as medidas Raman. Portanto, as amostra de superfície fresca devem representar o comportamento mais confiável do cristal GdAl_3 em nossas medidas Raman. Nosso objetivo é centrado em estudar o acoplamento spin-rede de segunda ordem através da análise do comportamento dos fônons em função da temperatura no monocristal de GdAl_3 , o qual é intermetálico e magneticamente frustrado. Detalhes do crescimento da amostra são descritos no Apêndice I. As medidas de espal-

hamento Raman são complementadas com medidas de susceptibilidade magnética dc.

3.3.1 Espalhamento Raman

As medidas dos espectros Raman foram excitados com uma linha de 514.5 nm de um laser de íon de Argônio (Ar^+), aplicando uma potência de ~ 5 mW na amostra, levando a uma densidade de energia de ~ 50 W/cm². Detalhes do aparato experimental para medidas de espalhamento Raman são descritos no Apêndice H. Geometrias de espalhamento para os espectros Raman, listados no texto e figuras, seguem a notação usual de Porto ($A(BC)D$) [43]. Detalhes das configurações de polarização para um cristal são descritos no Apêndice B. A Figura 3.3 mostra os espectros Raman do monocristal de GdAl_3 para as faces polida (GA1), natural (GA2 e GA3) e fresca (GA4) nas geometrias de espalhamento Raman selecionadas à temperatura ambiente. Na Figura 3.3, notamos que quando os feixes de entrada e saída são ambos polarizados paralelos ao mesmo eixo cristalográfico, uma mistura de fônons pertencendo às representações irredutíveis A_{1g} e E_{2g} é observada. Para discriminar entre modos A_{1g} e E_{2g} , geometria de polarização cruzada $z(xy)\bar{z}$ foi usada. Também, a geometria de polarização cruzada $y(xz)\bar{y}$ permite a observação somente do modo E_{1g} . Portanto, tomando vantagem das faces naturais (001) e (010) bem definidas foram observados os 5 modos Raman esperados, os quais são classificados de acordo com a simetria da seguinte maneira: modo E_{1g} em 83 cm⁻¹; modo A_{1g} em 292 cm⁻¹; e modos E_{2g} em 100, 198 e 270 cm⁻¹ (medidos à temperatura ambiente). Estes resultados são resumidos na Tabela 3.1. De nossa análise de polarização, o pico em 216 cm⁻¹ indicado por uma flecha na Figura 3.3 é descrito como um modo extra e com simetria não identificada. Este modo é observado na geometria paralela $z(yy)\bar{z}$, sendo menos intenso nas polarizações cruzadas $z(xy)\bar{z}$ e $y(xz)\bar{y}$ para as amostras de superfícies GA2 e GA3. Por outro lado, este pico apresenta uma intensidade incrementada para a amostra de superfície polida

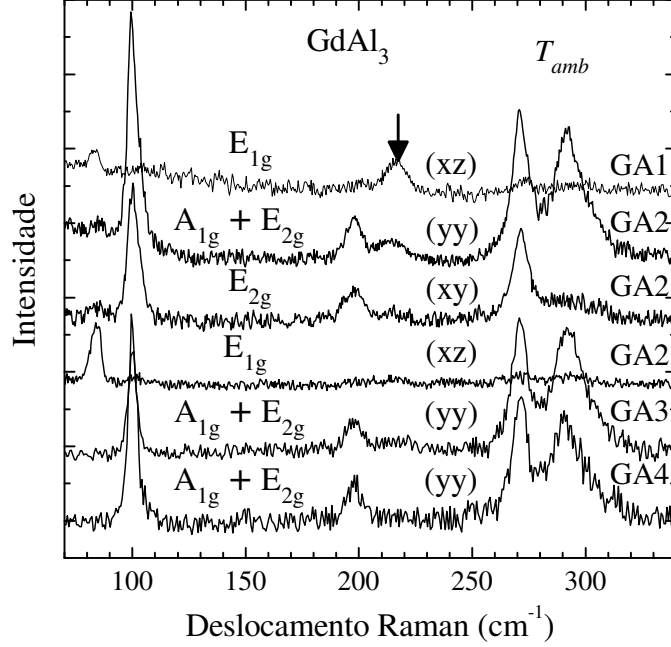


Figura 3.3: Espectros de espalhamento Raman polarizados à temperatura ambiente (T_{amb}) de monocristais de $GdAl_3$ hexagonal, medidos nas faces polida (GA1), natural (GA2 e GA3) e fresca (GA4) em polarizações selecionadas.

GA1, e não é observada na amostra de superfície fresca GA4. Desta maneira, sugerimos que o modo em 216 cm^{-1} (ver Figura 3.3) seja um fônon de primeira ordem proibido em Raman, o qual é observado devido a imperfeições do cristal possivelmente aumentadas pelo procedimento de polimento. Vale a pena mencionar que os fônons são levemente mais estreitos para as amostras de superfícies frescas GA4 e GA5 com relação a todas as outras superfícies, confirmando uma melhor qualidade estrutural nas superfícies frescas. Apesar disto, o grau de desordem nas superfícies polidas ou naturalmente crescidas não é excessivamente grande devido a que os fônons observados em todas as superfícies estudadas são ainda bastante estreitos. A Figura 3.4 mostra os espectros Raman na polarização

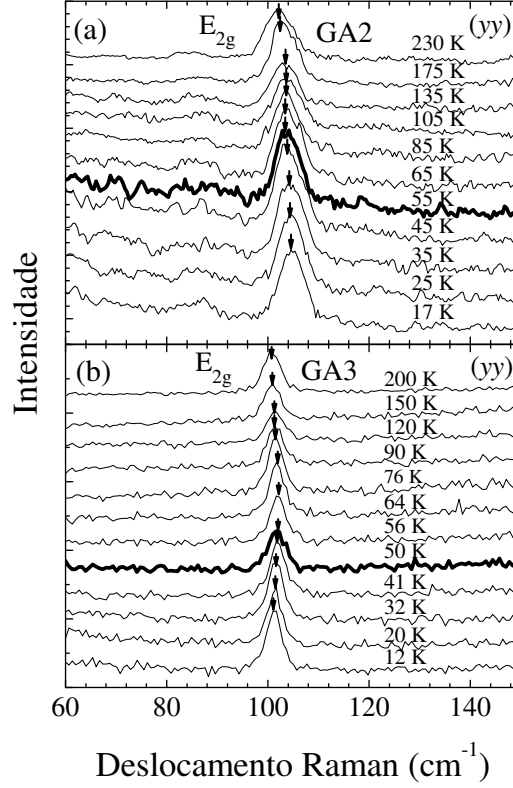


Figura 3.4: Porção selecionada dos espectros Raman para as amostras (a) GA2 e (b) GA3 de GdAl_3 para várias temperaturas na configuração de geometria paralela $z(yy)\bar{z}$. O comportamento da posição do modo E_{2g} em $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ é indicada por flechas como um guia aos olhos.

paralela $z(yy)\bar{z}$ de uma porção de frequência selecionada entre 60 e 150 cm^{-1} para diferentes temperaturas das amostras GA2 (ver Figura 3.4(a)) e GA3 (ver Figura 3.4(b)) de GdAl_3 . Aqui mostramos o deslocamento do modo E_{2g} de Gd em função da temperatura, o qual é indicado por flechas como um guia aos olhos. Uma melhor análise dos espectros Raman em função da temperatura é feita através do procedimento de ajuste utilizando a forma de linha Lorentziana (vide equação 2.2), a partir da qual obtemos os parâmetros de frequência e largura de linha para cada fônon observado. A Figura 3.5(a-f) mostra a

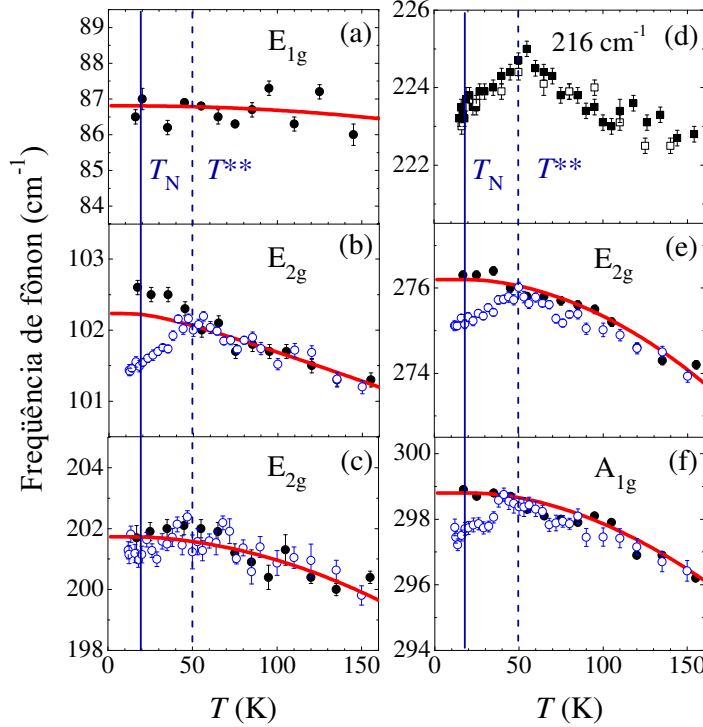


Figura 3.5: (a)-(f) Variação com a temperatura da posição dos modos Raman observados para as amostras GA1 ($\square$), GA2 ($\bullet$) e GA3 ($\circ$) de GdAl_3 . As linhas verticais sólidas representam a temperatura de ordenamento antiferromagnético T_N , em quanto que as linhas verticais tracejada marcam T^{**} , abaixo da qual comportamentos anômalos dos modos são observados. As curvas em vermelho representam o comportamento convencional dos fônons, dada pela equação 2.3.

dependência com a temperatura das frequências dos fônons observados para as amostras GA1-GA3. As curvas sólidas em vermelho indicam o comportamento convencional das frequências dos fônons devido a efeitos anarmônicos no processo de decaimento de três e quatro fônons, dadas pela equação 2.3. Na análise dos dados nas amostras GA1-GA3 da Figura 3.5, claras anomalias na frequência de alguns fônons ocorrem abaixo de uma temperatura característica $T^{**} \sim 50$ K. Para os fônons observados na amostra GA2 (símbolo $\bullet$ na Figura 3.5), só o modo E_{2g} em 102 cm^{-1} , associado ao modo de Gd, apresenta

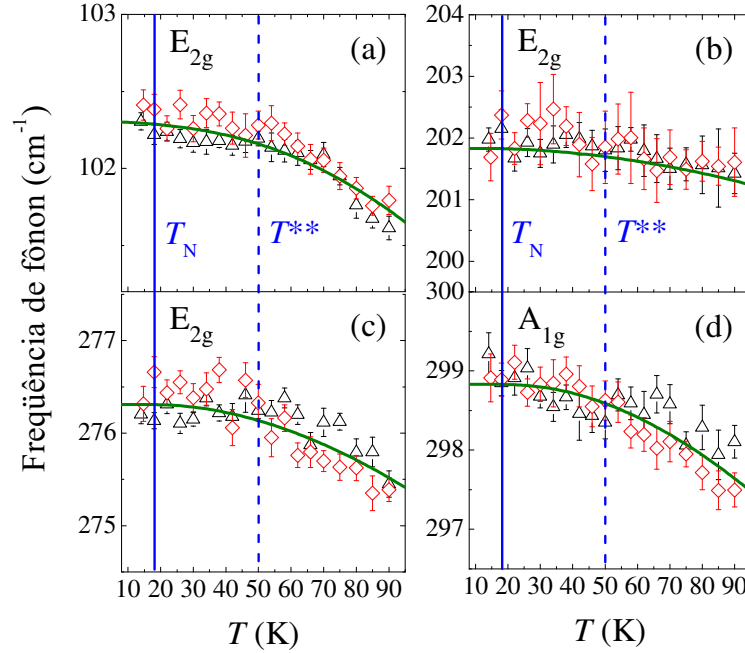


Figura 3.6: (a)-(d) Variação com a temperatura da posição dos modos Raman observados para as amostras GA4 ($\triangle$) e GA5 ($\diamond$). As linhas verticais sólidas representam a temperatura de ordenamento antiferromagnético T_N , em quanto que as linhas verticais tracejada marcam a temperatura característica T^{**} , abaixo da qual comportamentos anômalos dos modos são observados. As curvas sólidas em verde dão o ajuste usando a equação 2.3.

comportamento anômalo de frequência abaixo de T^{**} e não os outros modos associados aos modos de Al que estão em boa concordância com a dependência convencional dos modos, dada pelas curvas sólidas em vermelho. Por outro lado, dos fônons observados na amostra GA3 (símbolo $\circ$ na Figura 3.5(b)), o modo E_{2g} em 102 cm^{-1} , associado ao modo de Gd, e os modos E_{2g} em 276 cm^{-1} e A_{1g} em 298 cm^{-1} , associados aos modos de Al, apresentam comportamento anômalo de suas frequências abaixo de T^{**} . Também, pode ser observado que o sinal e magnitude das anomalias são dependentes da superfície da amostra, tal como mostra a Figura 3.5(b). Nesta figura, enquanto um endurecimento

do modo E_{2g} , associado às vibrações de Gd, ocorre para a amostra GA2 (símbolo $\bullet$ na Figura 3.5(b)), um amolecimento do mesmo modo ocorre para a amostra GA3 (símbolo $\circ$ na Figura 3.5(b)) sob resfriamento abaixo da temperatura característica $T^{**} \sim 50$ K. O modo proibido em Raman em $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ também apresenta comportamento anômalo de sua frequência abaixo de T^{**} , tal como mostra a Figura 3.5(d). A Figura 3.6 mostra a dependência com a temperatura da frequência dos modos Raman observados nas amostras de superfícies frescas GA4 (símbolo $\triangle$) e GA5 (símbolo $\diamond$). Ao contrário do observado nas amostras de superfícies envelhecidas GA1-GA3 (ver Figura 3.5), as medidas Raman nas amostras de superfícies frescas GA4 e GA5 (ver Figura 3.6) não detectaram nenhuma anomalia clara na frequência dos fônons abaixo da temperatura característica T^{**} , dentro de nossa resolução experimental. Isto é evidenciado uma vez que os pontos experimentais das frequências dos fônons seguem os comportamentos convencionais, dados pelas curvas sólidas em verde. Também, não foi observado nenhuma mudança de comportamento dos fônons na temperatura de ordenamento magnético de longo alcance T_N , para alguma das amostras estudadas. Devemos mencionar também que a dependência com a temperatura das larguras de linha dos fônons observados (não mostrado) não revelou nenhuma clara anomalia em T^{**} para todas as amostras estudadas (GA1-GA5), dentro de nossa resolução experimental.

3.3.2 Susceptibilidade Magnética

Medidas de susceptibilidade magnética $[\chi_T]$ foram feitas em GdAl_3 sob um campo magnético de 1 Tesla e no intervalo de temperatura entre 2 e 790 K, utilizando um magnetômetro do sistema SQUID (vide Apêndice H). Como o íon de Al é não magnético, então algum aspecto interessante em χ_T deve ser somente devido aos momentos de Gd para este composto. Fazemos o ajuste da curva experimental de χ_T no intervalo de

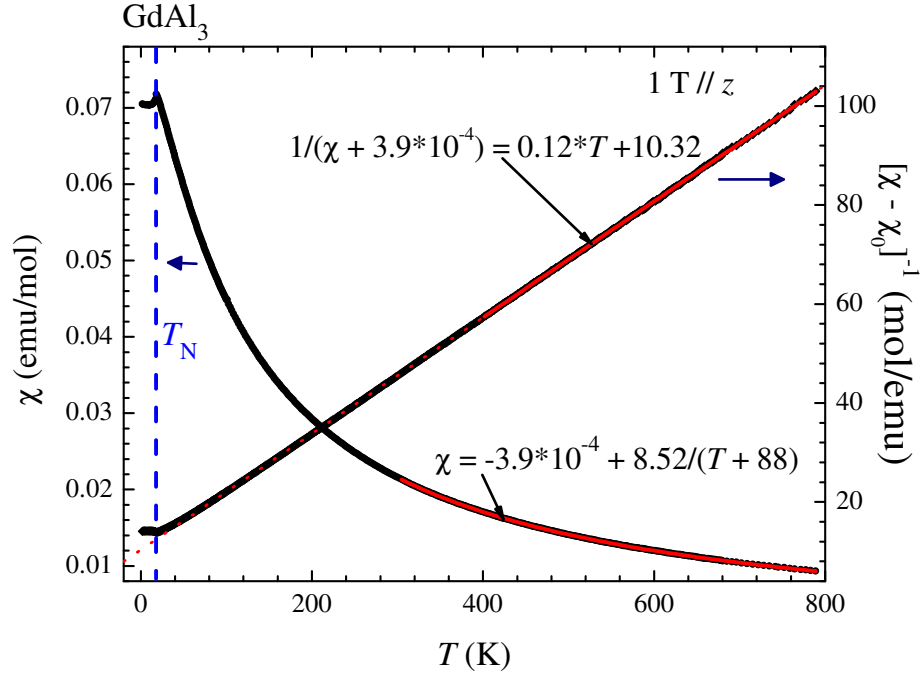


Figura 3.7: Medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ e sua inversa $[\chi(T) - \chi_0]^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 2 e 790 K para o cristal GdAl_3 . Para a curva da inversa da susceptibilidade, a linha sólida representa o comportamento de Curie-Weiss entre 400 e 790 K e a linha pontilhada é a extrapolação desse comportamento. A linha vertical tracejada indica a temperatura de ordenamento antiferromagnético, T_N .

temperatura entre 300 K e 790 K usando a expressão da susceptibilidade magnética $\chi_T = \chi_0 + C/(T - \Theta_{CW})$ (ver Figura 3.7), onde χ_0 é a contribuição resultante independente da temperatura devido ao termo diamagnético, paramagnetismo de Pauli de elétrons itinerantes e "background" do porta amostra, C é a constante de Curie paramagnética e Θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss. Do ajuste obtemos os valores de $\chi_0 = -3.9(2) \times 10^{-4}$ emu/mol, $C = 8.52(2)$ emu.K/mol(Gd) e $\Theta_{CW} = -88(1)$ K. A partir da constante de Curie paramagnética C calculada, um momento efetivo de $8.3 \mu_B/\text{Gd}$ é obtido, o qual é próximo ao valor teórico para íons de Gd^{3+} ($7.94 \mu_B$) [31]. Também, a Figura 3.7 mostra a

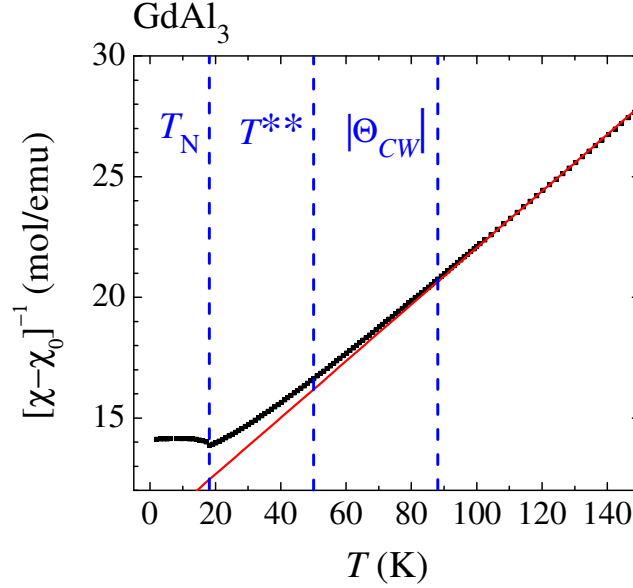


Figura 3.8: Dependência com a temperatura da inversa da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ no cristal de GdAl_3 depois da subtração do termo constante resultante da contribuição diamagnética, do paramagnetismo de Pauli e do "background" do porta amostra, χ_0 . A curva sólida em vermelho representa a extrapolação do comportamento de Curie-Weiss que ajusta os dados entre 400 e 790 K (ver Figura 3.7). As linhas verticais tracejadas marcam a temperatura de transição de ordenamento antiferromagnético T_N , a temperatura característica T^{**} , abaixo da qual deslocamentos anômalos dos fônons foram observados, e o módulo da temperatura de Curie-Weiss $|\Theta_{CW}|$.

dependência com a temperatura da inversa da susceptibilidade magnética $[(\chi_T - \chi_0)^{-1}]$ de GdAl_3 depois de subtrair o termo constante χ_0 . Com os parâmetros calculados fazemos um ajuste de $(\chi_T - \chi_0)^{-1}$ na fase paramagnética entre 400 e 790 K, dada pela curva sólida em vermelho. O comportamento de Curie-Weiss nesse intervalo de temperatura é extrapolado para baixas temperaturas, o qual é indicado pela curva pontilhada em vermelho. Uma melhor visão do comportamento de Curie-Weiss com relação aos dados experimentais da susceptibilidade magnética para temperaturas próximas da temperatura de ordenamento

magnético é mostrada na Figura 3.8. Aqui pode ser observada que a curva experimental de $(\chi_T - \chi_0)^{-1}$ mostra um claro desvio do comportamento de Curie-Weiss, dado pela curva sólida em vermelho, a partir de temperaturas da ordem de $|\Theta_{CW}|$ devido a efeitos de fortes correlações de spin. A temperatura de ordenamento antiferromagnético $T_N=18$ K, obtido dos dados experimentais, está em boa concordância com valores reportados por Coles *at al.* [41]. Enfatizamos que a grande razão $|\Theta_{CW}|/T_N \approx 5$ é um bom indicador de frustração magnética neste sistema intermetálico.

3.3.3 Discussão

No composto intermetálico GdAl_3 , onde o íon de Gd^{3+} tem uma camada semi-cheia $4f^7$ e portanto esfericamente simétrica com momento angular orbital $L = 0$, o acoplamento spin-rede não está associado com magnetostricção ou algum outro efeito que incremente do grau de liberdade orbital. Desta maneira, esse acoplamento pode incrementar inteiramente da dependência da energia de troca com as posições atômicas (estricção de troca). O acoplamento de troca magnético em GdAl_3 é devido ao mecanismo RKKY. Assim, os spins localizados de Gd são acoplados pelos elétrons de condução. Para um metal isotrópico com superfície de Fermi esférica, o coeficiente de troca RKKY, J_{ij} , é proporcional a $F(2k_F|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)$, onde $F(x) = (x\cos x - \sin x)/x^4$, k_F é a magnitude do vetor de onda de Fermi e $\vec{R}_i$ é a posição do i^{th} íon magnético [38]. Então, a energia magnética em GdAl_3 depende explicitamente das posições dos íons magnéticos, e não dos íons não magnéticos. Esta dependência com a posição é muito mais suave com relação ao mecanismo de supertroca, portanto é esperado que o acoplamento spin-rede em materiais intermetálicos seja mais fraco que em isolantes. Devemos mencionar que há uma dependência adicional e implícita da energia magnética com os deslocamentos dos íons magnéticos e não magnéticos na hamiltoniana RKKY, incrementado do vetor de onda de

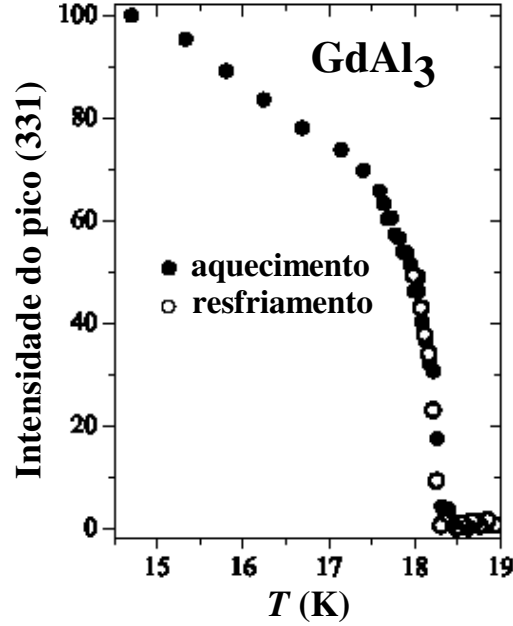


Figura 3.9: Dependência com a temperatura da intensidade do pico de Bragg na posição (331) de simetria proibida em GdAl_3 .

Fermi. Não se espera que tal dependência seja significativa em metais, mas pode ser importante para materiais com baixa densidade de portadores de carga. Do descrito acima podemos concluir que somente deslocamentos ou vibrações de Gd são esperados para contribuir ao acoplamento spin-rede em GdAl_3 intermetálico. Isto é evidenciado por medidas de difração de raios-X, as quais foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo Doutor Ângelo Malachias, supervisionado pelo Prof. Eduardo Granado. Os dados de difração de raios-X mostram um pico de Bragg de carga de simetria proibida não ressonante abaixo da temperatura de transição de fase antiferromagnética T_N , refletindo numa diminuição de simetria estrutural associado com o ordenamento de spin. A

intensidade desse pico de Bragg na posição (331) em função da temperatura é mostrada na Figura 3.9 [44]. Este resultado indica um acoplamento spin-rede de primeira ordem estático devido a um efeito de estrição de troca. De fato, a diminuição de simetria parece ser uma manifestação do magnetismo frustrado deste composto, uma vez que os deslocamentos atômicos de Gd podem, em princípio, aumentar as interações magnéticas que se satisfazem, e enfraquecer as interações frustradas, tal como observados em outros materiais magneticamente frustrados [23, 45].

Informação relevante referente ao acoplamento spin-rede também pode ser fornecido por espalhamento Raman. Nossos resultados, os quais foram obtidos das medidas Raman em várias superfícies de GdAl_3 (GA1-GA5), apontam consistentemente a uma temperatura característica $T^{**} \sim 50$ K, separando dois regimes bastante diferentes na evolução de alguns fônons em função da temperatura. Por exemplo, acima de T^{**} , o comportamento da frequência dos fônons em função da temperatura é essencialmente independente da superfície da amostra, mostrando um claro contraste com o comportamento abaixo de T^{**} (ver Figura 3.5). Para o caso das amostras de superfícies frescas GA4 e GA5, as medidas Raman não apresentam nenhuma anomalia clara na frequência dos fônons em T^{**} que poderia corresponder a um acoplamento spin-fônon do cristal. Já os dados Raman nas amostras de superfícies envelhecidas GA1-GA3, sujeitas a possíveis defeitos de rede, revelam anomalias nas frequências de alguns fônons abaixo da temperatura característica $T^{**} \sim 50$ K (ver Figura 3.5). Esta observação aponta a um efeito extrínseco nas amostras de superfícies envelhecidas. Por outro lado, vale a pena notar que nossa análise de medidas de polarização Raman mostrou que a maioria dos modos observados, com a possível exceção do modo a 216 cm^{-1} , estão associados com a estrutura cristalina de GdAl_3 . Portanto, os deslocamentos anômalos na frequência dos fônons devem ser uma consequência de um fenômeno cooperativo que ocorre na estrutura cristalina de GdAl_3 , ainda em su-

perfícies possivelmente com defeitos tais como as amostras GA1-GA3. Desta maneira, as anomalias dos fônons em T^{**} refletem a mudança de uma propriedade intrínseca de GdAl_3 , onde o papel dos possíveis defeitos nas amostras GA1-GA3 seria aumentar ou criar um mecanismo para acoplar os fônons ópticos ao efeito intrínseco que ocorre abaixo de T^{**} . Devemos indicar que dados de medidas de ressonância paramagnética de elétron mostraram mudanças significativas das propriedades físicas de GdAl_3 a uma temperatura que coincide bastante bem com a temperatura característica T^{**} [41]. Esses resultados mostraram deslocamento do fator g de Gd, além de um forte alargamento da largura de linha de ressonância paramagnética de elétron abaixo de ~ 50 K [41]. Estas são indicações, particularmente, de fortes correlações de spin de curto alcance abaixo de T^{**} , atribuídos à frustração magnética no composto de GdAl_3 . Também, correlações de spin mais fracas têm sido observadas entre T^{**} e $|\Theta_{CW}| \sim 90$ K de medidas de susceptibilidade magnética, tal como mostra a Figura 3.8.

Portanto, dos fundamentos descritos acima, é razoável atribuir as anomalias dos fônons em T^{**} a um acoplamento spin-fônon. Vale a pena mencionar que anomalias de fônons devido ao acoplamento spin-fônon na fase paramagnética foram previamente observadas em outros materiais magneticamente frustrados, tal como ZnCr_2O_4 [8] e RMn_2O_5 (descritos nesta tese), devido à presença de fortes correlações de spin. Porém, o acoplamento spin-fônon observado aqui é presumivelmente aumentado pela possível presença de defeitos na vizinhança de superfícies envelhecida e polida de GdAl_3 . De fato, tais defeitos podem promover localização de carga na região da superfície, potencialmente incrementando a dependência do vetor de onda de Fermi k_F com pequenos deslocamentos dos íons de Gd e Al. Isto poderia aumentar o acoplamento spin-fônon na Hamiltoniana RKKY, a qual dependeria das condições de superfície. Também, é interessante notar que não foi observada nenhuma anomalia na frequência dos fônons abaixo da temperatura de orde-

namento magnético T_N para alguma das superfícies estudadas, indicando que a função de correlação de spin de curto alcance não sofre grandes alterações na temperatura de ordenamento magnético de longo alcance. Isto pode ser uma consequência do grande parâmetro de frustração magnética $|\Theta_{CW}|/T_N \sim 5$, levando a um estado de spin totalmente correlacionado no intervalo de temperaturas entre T_N e Θ_{CW} .

3.3.4 Conclusões

Neste capítulo foi estudado o acoplamento spin-rede no composto frustrado de GdAl_3 intermetálico por meio de espectroscopia Raman, complementadas por medidas de susceptibilidade magnética. Anomalia na frequência de alguns dos fônons Raman foram observados nas superfícies envelhecidas e na superfície polida abaixo de uma temperatura característica $T^{**} \sim 50$ K, as quais foram atribuídas a um aumento do acoplamento spin-fônon devido à presença de defeitos nas superfícies das amostras. Esta interpretação sugere que um estado de spin totalmente correlacionado sem ordem de longo alcance ocorre imediatamente acima de T_N .

Capítulo 4

Espalhamento Raman na perovskita dupla Sr_2CoUO_6

4.1 Introdução

Neste capítulo estudaremos as propriedades vibracionais em uma perovskita dupla Sr_2CoUO_6 policristalina, através de medidas de espalhamento Raman em função da temperatura. Detalhes do crescimento da amostra são descritos no Apêndice I. Perovskitas duplas têm sido amplamente estudadas devido a suas interessantes propriedades magnéticas e de transporte. A fórmula estequiométrica geral $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ (A = íon alcalino terroso; B', B'' = íons de metais de transição) das perovskitas duplas é derivada da perovskita ABO_3 , onde os cátions B octaetricamente coordenados são ocupados por dois tipos de cátions B' e B'' com grande diferença em carga ou tamanho. Estas perovskitas duplas complexas podem ser classificadas como tipo ordenado e desordenado, dependendo do grau de ordem de longo alcance dos cátions B' e B'' . A perovskita dupla ideal têm simetria cúbica com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Porém, incompatibilidades dos

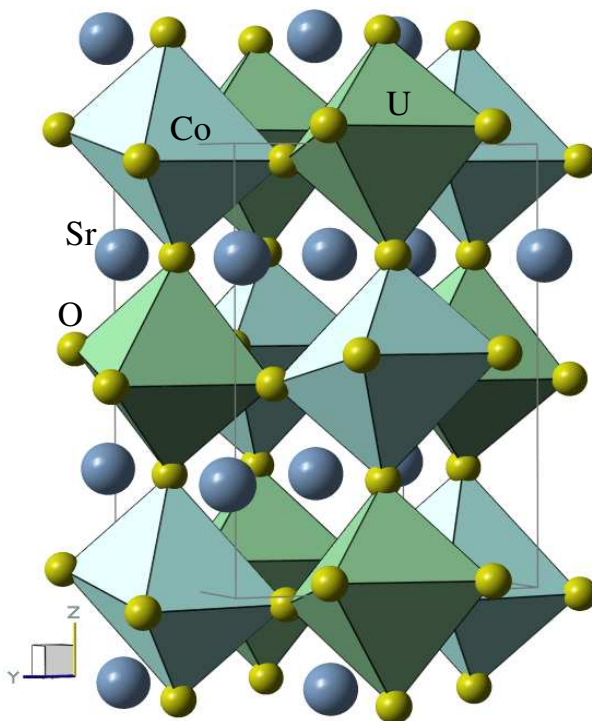


Figura 4.1: Uma visão da estrutura cristalográfica de Sr_2CoUO_6 monoclinico.

tamanhos dos íons nos sítos A e B com a estrutura ideal distorcem a rede, levando a uma redução de simetria do sistema, a qual pode levar a celas unitárias romboédricas, tetragonais, ortorrômbricas, e ainda monoclinicas. As distorções são relacionadas às inclinações dos octaedros de $\text{B}'\text{O}_6$ e $\text{B}''\text{O}_6$. Portanto, as propriedades dos compostos de perovskitas duplas são determinadas pelos tamanhos relativos, valências e ordenamento dos íons A e B. As muitas possibilidades de variar estes parâmetros levaria a uma física interessante e útil que sem dúvida aparecerá com mais estudos neste tipo de materiais. O interesse pelas perovskitas duplas ganhou renovada atenção graças à descoberta de magnetoresistência colossal, i.e., uma grande redução na resistividade por aplicação de um campo magnético externo, à temperatura ambiente em $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [46,47]. Alguns exemplos de perovski-

tas duplas com simetria monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$) e tetragonal (grupo espacial $I4/m$) são Sr_2CoTeO_6 [48] e Sr_2CoWO_6 [49,50], respectivamente. Estudos de outros membros da família $A_2B'B''O_6$ parecem indicar que as propriedades de magnetoresistência é um aspecto comum em alguns deles. Muitos dos estudos realizados nas perovskitas duplas que apresentam magnetoresistência foram reportados em materiais contendo Mo, Re ou W como cátions B'' . Neste capítulo o estudo de espalhamento Raman é feito no composto contendo U como cátion B'' , ou seja Sr_2CoUO_6 .

4.2 Propriedades Físicas

O composto de perovskita dupla Sr_2CoUO_6 mostra uma estrutura cristalina monoclinica à temperatura ambiente com grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Os parâmetros da rede cristalina deste material são: $a = 5.7916(2)$, $b = 5.8034(2)$ e $c = 8.1790(3)$ Å [51]. Aqui, as posições de Co e U são cristalograficamente independentes, assim como três tipos de átomos de oxigênios (O1, O2 e O3) não equivalentes, todas na posição geral (x,y,z) . Também, a rede cristalina da perovskita dupla é composta de um arranjo completamente ordenado de octaedros de CoO_6 e UO_6 compartilhando os vértices. Medidas de susceptibilidade magnética e de difração de nêutrons no composto de Sr_2CoUO_6 indicam um ordenamento antiferromagnético abaixo de $T_N \approx 10$ K [51]. Esta transição pode ser observada nas Figuras 4.2 e 4.3, extraídas da Referência [51], as quais mostram um incremento da susceptibilidade magnética e das intensidades integradas das reflexões magnéticas, respectivamente, abaixo de 10 K. Essas medidas sugeriram a configuração eletrônica $Co^{2+} (3d^7) - U^{6+} (Rn)$ no sistema Sr_2CoUO_6 .

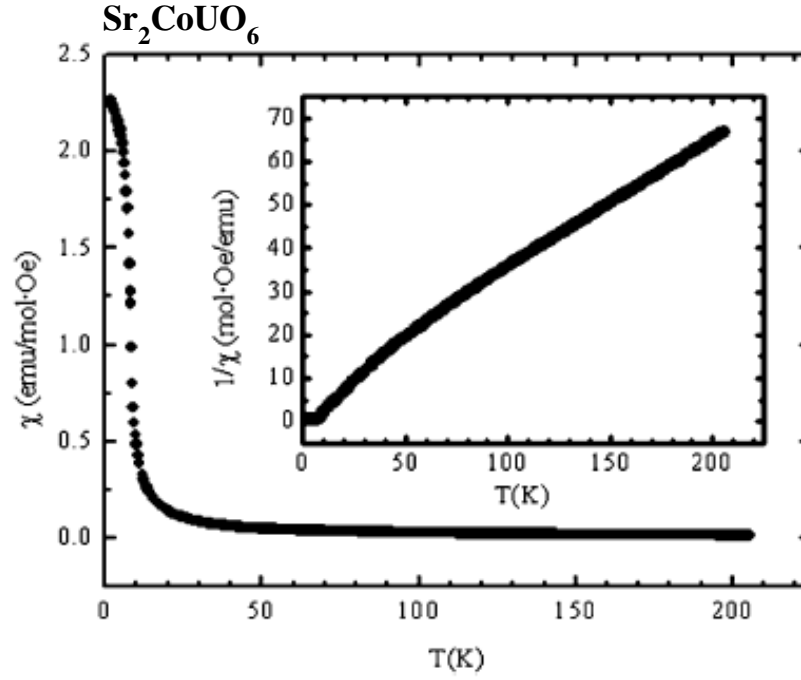


Figura 4.2: Figura extraída da Referência [51]. Evolução térmica da susceptibilidade magnética. Em destaque: Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

4.2.1 Fônons ativos em Raman

Usando o método de análise do grupo de fator, [28] podemos determinar a distribuição dos modos vibracionais do centro da zona de Brillouin em termos das representações irreduzíveis do grupo de ponto C_{2h} . O resumo desta análise teórica é mostrado na Tabela 4.1. De acordo com a Tabela 3.1, 24 modos fônons ativos em Raman ($\Gamma_{\text{Raman}} = 12A_g + 12B_g$) são esperados. Os tensores de polarizabilidade dos modos ativos em Raman são:

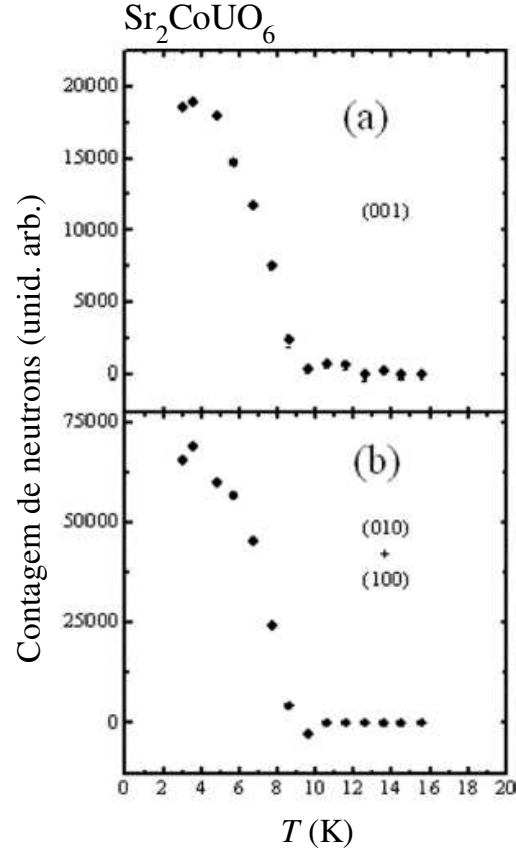


Figura 4.3: Figura extraída da Referência [51]. Evolução térmica das intensidade integradas de algumas reflexões magnéticas. (a) reflexão (001) e (b) reflexões (010)+(100).

$$A_g = \begin{pmatrix} a & d & 0 \\ e & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; B_g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & h \\ g & i & 0 \end{pmatrix}$$

4.3 Resultados experimentais e Discussão

Nosso objetivo é estudar as vibrações da rede cristalina em função da temperatura da perovskita dupla Sr_2CoUO_6 . O composto desta perovskita dupla foi preparado como

Tabela 4.1: Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de Sr_2CoUO_6 monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$)

Átomos	notação Wyckoff	sítio de simetria	representação irreduzível
Sr^{2+}	4e	C_1	$3\text{A}_g + 3\text{A}_u + 3\text{B}_g + 3\text{B}_u$
Co^{2+}	2d	C_i	$3\text{A}_u + 3\text{B}_u$
U^{6+}	2b	C_i	$3\text{A}_u + 3\text{B}_u$
O1	4e	C_1	$3\text{A}_g + 3\text{A}_u + 3\text{B}_g + 3\text{B}_u$
O2	4e	C_1	$3\text{A}_g + 3\text{A}_u + 3\text{B}_g + 3\text{B}_u$
O3	4e	C_1	$3\text{A}_g + 3\text{A}_u + 3\text{B}_g + 3\text{B}_u$
Total			$12\text{A}_g + 18\text{A}_u + 12\text{B}_g + 18\text{B}_u$
Clasificação dos modos normais de vibração			
			$\Gamma_{\text{Raman}} = 12\text{A}_g + 12\text{B}_g$
			$\Gamma_{\text{IR}} = 17\text{A}_u + 16\text{B}_u$
			$\Gamma_{\text{acoustic}} = \text{A}_u + 2\text{B}_u$

pó policristalino por reação de estado sólido. Detalhes do crescimento da amostra são descritos no Apêndice I.

4.3.1 Espalhamento Raman

Medidas de espalhamento Raman foram feitas utilizando um espectrômetro triplo Yobin-Yvon T64000. Detalhes do aparato experimental são descritos no Apêndice H. Os espectros Raman foram excitados com uma linha de 632.8 nm de um laser He/Ne, aplicando uma potência de ~ 0.5 mW na superfície da amostra, levando a uma densidade de energia de ~ 5 W/cm². A Figura 4.4 mostra quatro regiões diferentes de energia dos espectros Raman de Sr_2CoUO_6 a 12 K e 300 K. Através do processo de ajuste dos espectros Raman utilizando a forma de linha Lorentziana (equação 2.2) podemos obter as posições dos modos. Da análise dos espectros Raman de primeira ordem a 12 K (ver Figuras 4.4(a) e 4.4(b)) são observados 21 modos Raman dos 24 esperados (ver Tabela 4.1), os quais estão posicionados em 98, 108, 115, 132, 139, 146, 155, 171, 214, 246, 256, 285, 316,

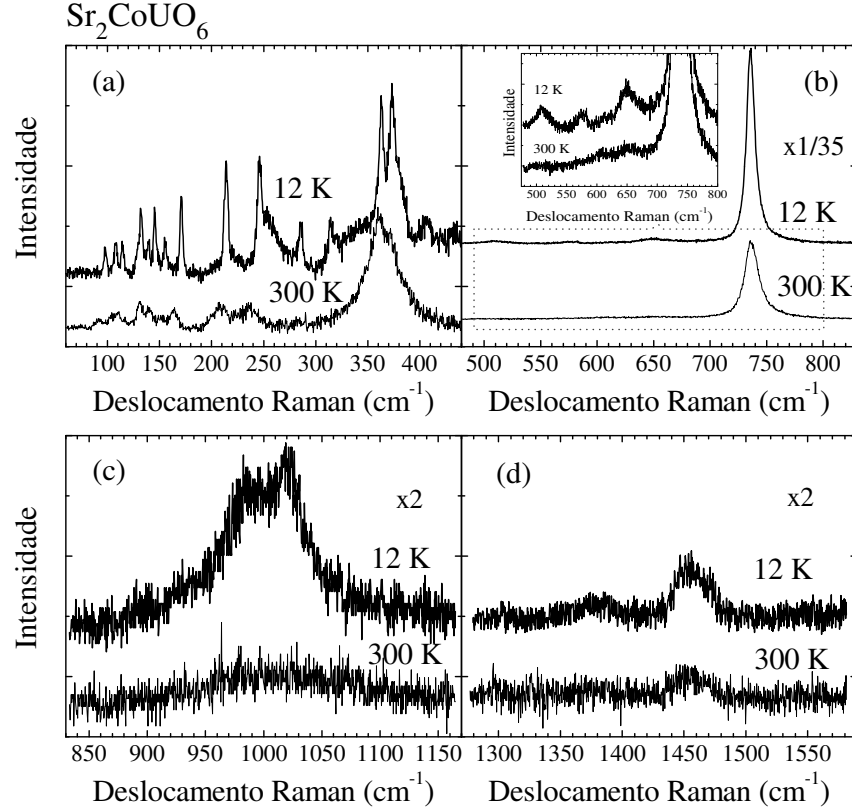


Figura 4.4: Espectros Raman da perovskita dupla Sr_2CoUO_6 , medidos em quatro intervalos de energia a 12 K e 300 K.

363, 374, 381, 407, 509, 576, 649 e 736 cm^{-1} . Os modos restantes têm intensidades presumivelmente muito fracas ou superpostas para ser observados, dentro de nossa resolução experimental. O grande número dos modos ativos em Raman é resultado da baixa simetria deste composto (rede monoclinica) em relação a uma perovskita dupla ideal (cúbica) com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, a qual apresenta quatro modos Raman. Os espectros Raman de primeira ordem são dominados pelo modo mais intenso em 737 cm^{-1} , o qual é um modo totalmente simétrico devido a que estes modos tendem a ter a intensidade mais forte. O modo Raman em 736 cm^{-1} do material Sr_2CoUO_6 é característico nas perovskitas duplas,

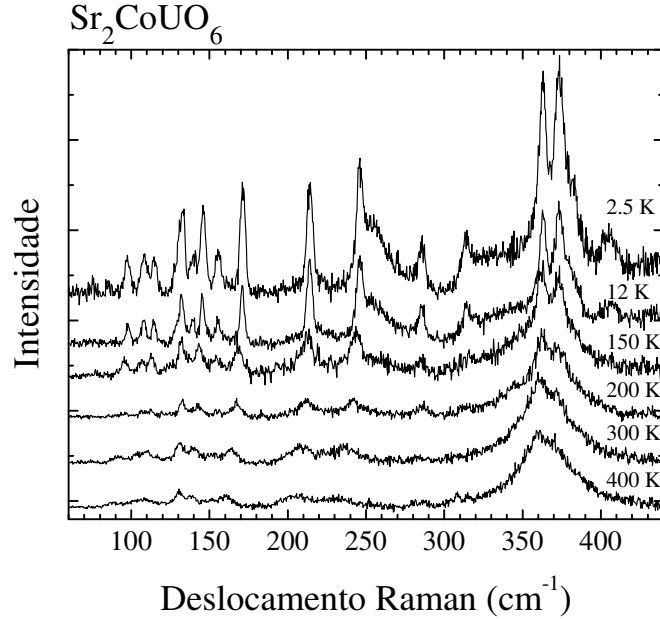


Figura 4.5: Espectros Raman de Sr_2CoUO_6 em uma região selecionada de frequência (60 a 440 cm^{-1}) para diferentes temperaturas entre 2.5 e 400 K.

tal como $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [52], $(\text{Sr,Ca})_2\text{Co}(\text{Te,W})\text{O}_6$ [53] e $(\text{Sr,Ba})_2\text{MnWO}_6$ [54, 55], sendo a posição deste modo dependente dos íons de A , B' e B'' . Também, um aspecto interessante é que os espectros Raman de primeira ordem dessas perovskitas duplas são similares aos da manganita LaMnO_3 na região de alta frequência ($\sim 650 \text{ cm}^{-1}$) [56], podendo assim classificar, por analogia, o pico forte em 736 cm^{-1} da Figura 4.4(b) como associado a vibrações de estiramento Co-O do octaedro CoO_6 . As Figuras 4.4(c) e 4.4(d) mostram 4 picos de alta ordem observados em 986, 1021, 1377 e 1456 cm^{-1} a uma temperatura de 12 K, os quais são fortemente suprimidos à temperatura ambiente. A Figura 4.5 mostra a evolução dos espectros Raman em função da temperatura entre 2.5 e 400 K numa região de energia selecionada entre 60 e 440 cm^{-1} . Neste intervalo de baixas frequências observamos o decréscimo da intensidade e alargamento dos picos Raman com o incremento da

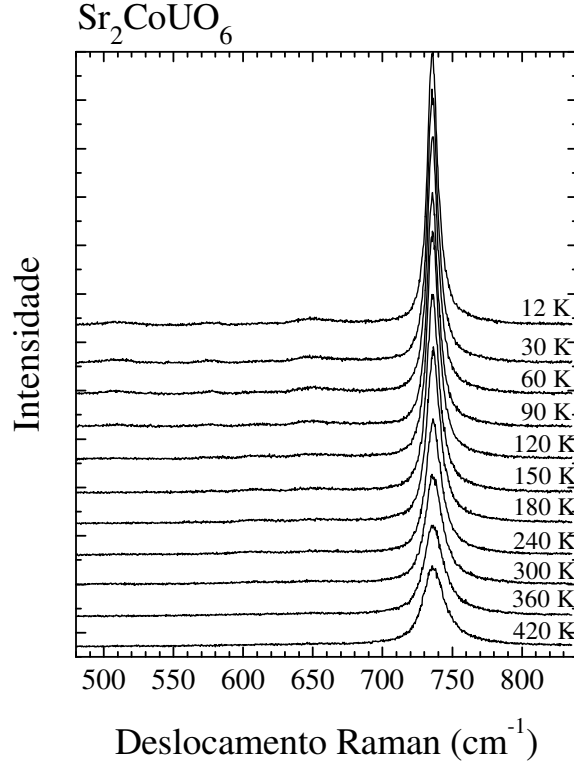


Figura 4.6: Variação dos espectros Raman de Sr_2CoUO_6 em uma região selecionada de frequência (480 a 840 cm^{-1}) para diferentes temperaturas entre 12 e 420 K.

temperatura. Devido ao alargamento dos modos, os três fônons próximos de 370 cm^{-1} superpõem-se para formar uma banda larga centrada próximo de 362 cm^{-1} a altas temperaturas. Na Figura 4.5 também pode ser observado um forte decréscimo do peso espectral na região de frequências abaixo de $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ a uma temperatura $T_1 = 150 \text{ K}$, indicando alguma possível transição estrutural nessa temperatura. A Figura 4.6 mostra a variação com a temperatura entre 12 e 420 K dos espectros Raman para um intervalo selecionado de frequências entre 440 e 840 cm^{-1} . Para este intervalo de energias, observamos que o espectro Raman é dominado pelo modo Raman em 736 cm^{-1} , associado com vibrações de

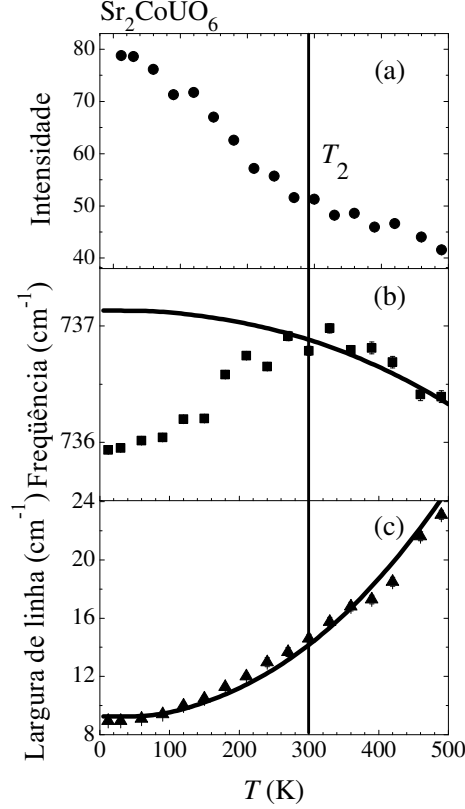


Figura 4.7: Dependência com a temperatura da (a) intensidade, (b) frequência e (c) Largura de linha do fônon em 736 cm^{-1} de Sr_2CoUO_6 . A linha vertical sólida marca uma possível temperatura de transição de fase, T_2 . As curvas sólidas correspondem ao ajuste dados pelas equações (b) 2.3 e (c) 2.4.

oxigênio, embora neste sistema monoclinico S_2CoUO_6 não há vibrações puras de oxigênio (ver Tabela 4.1). Os outros picos nas proximidades de 736 cm^{-1} apresentam intensidades muito fracas. Analisamos os espectros Raman desta região de frequências em função da temperatura, focalizando o modo Raman mais intenso. Através do procedimento de ajuste dos espectros Raman, o qual utiliza a forma de linha Lorentziana (equação 2.2), podemos obter os parâmetros característicos do modo (frequência, largura de linha e área).

Como ilustrado na Figura 4.7(a), observamos que a intensidade (área integrada) do

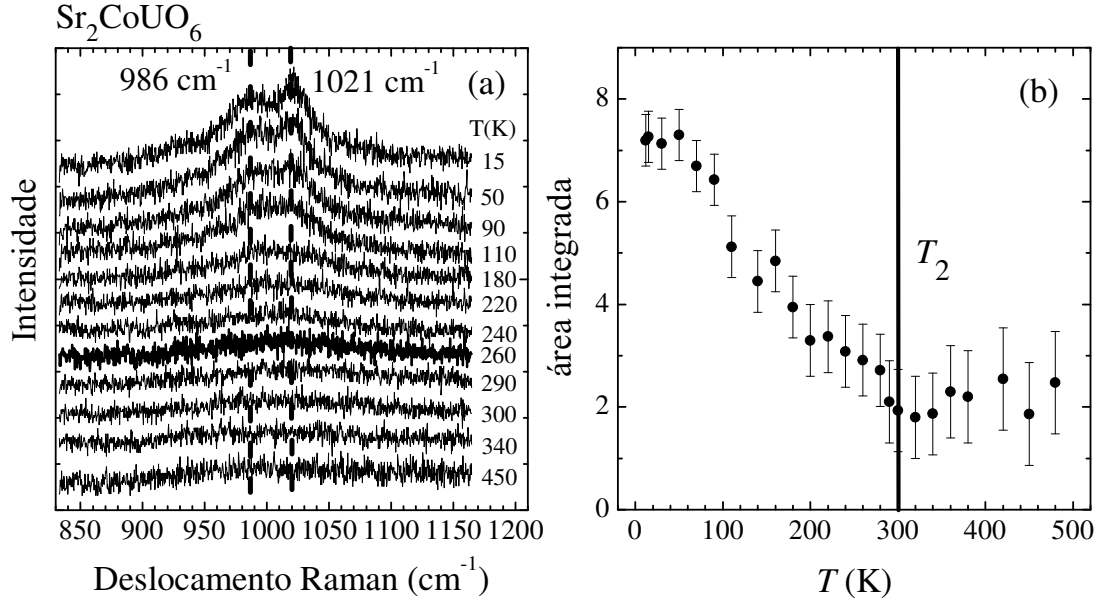


Figura 4.8: (a) Espectros Raman selecionados de Sr_2CoUO_6 para várias temperaturas. As linhas verticais tracejadas marcam o comportamento das posições dos modos com a temperatura. (b) Comportamento da soma das áreas integradas dos picos em 986 cm^{-1} e 1021 cm^{-1} em função da temperatura. A linha vertical sólida marca a temperatura de uma possível transição de fase em $T_2 \sim 300 \text{ K}$.

modo Raman mais intenso em 736 cm^{-1} é rapidamente suprimida com o incremento da temperatura até uma temperatura $T_2 \sim 300 \text{ K}$, sofrendo pouca perda de intensidade para temperaturas acima de T_2 . Também, um comportamento anômalo da frequência desse modo é observado para temperaturas abaixo de T_2 , com um amolecimento do modo sob resfriamento, tal como mostra a Figura 4.7(b). Isto é claramente observado uma vez que os pontos experimentais da frequência sofrem um desvio em T_2 da dependência normal anarmônica, dada pela curva sólida e representada pela equação 2.3 [30]. Já a Figura 4.7(c) mostra que a concordância entre a curva calculada pela equação 2.4 (curva sólida) e os pontos experimentais é razoavelmente boa. Portanto, a largura de linha

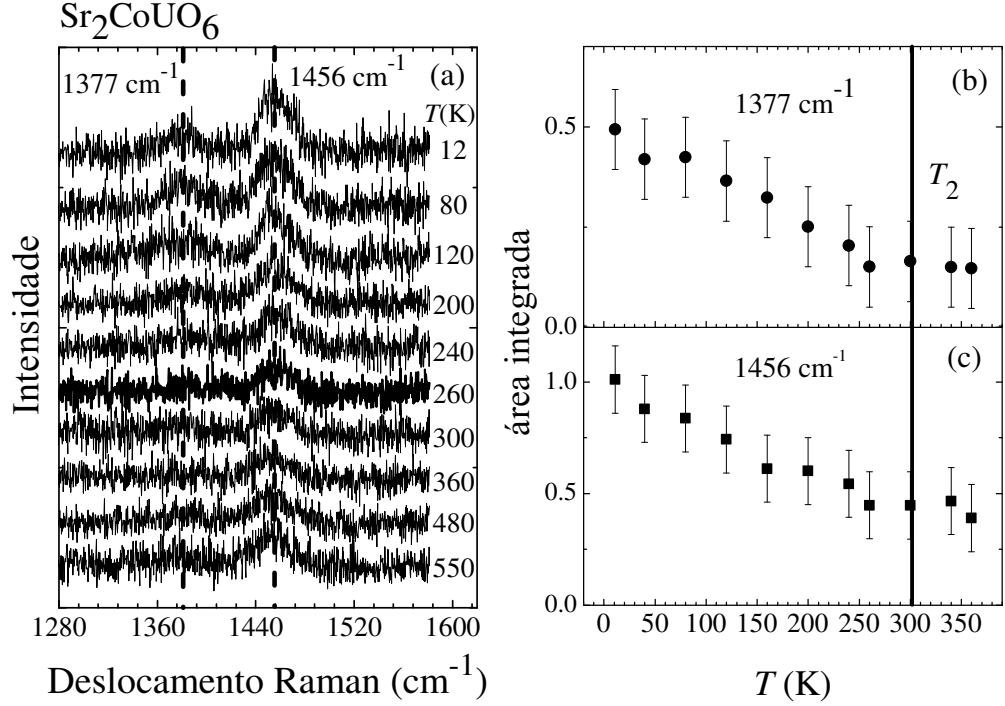


Figura 4.9: (a) Espectros Raman selecionados de Sr_2CoUO_6 para diferentes temperaturas entre 12 e 550 K. As linhas verticais tracejadas marcam o comportamento das posições dos modos com a temperatura. Dependência com a temperatura das áreas integradas dos picos em (b) 1377 cm^{-1} e (c) 1456 cm^{-1} . A linha vertical sólida indica uma possível temperatura de transição de fase em $T_2 \sim 300$ K.

do fônon em 736 cm^{-1} não mostra nenhuma anomalia em função da temperatura, e especificamente próximo de T_2 . A Figura 4.8(a) mostra uma porção selecionada de alta frequência (830 a 1210 cm^{-1}) dos espectros Raman para diferentes temperaturas entre 12 e 450 K. Com o incremento da temperatura, é observado claramente um forte decréscimo do peso espectral dos picos de alta ordem em 986 e 1021 cm^{-1} , resultando no quase desaparecimento destes modos para altas temperaturas e sugerindo que esses dois picos de alta ordem têm uma origem comum. Para uma análise mais quantitativa, mostramos

na Figura 4.8(b) a dependência com a temperatura da soma total das intensidades (áreas integradas) desses dois picos de alta ordem (986 e 1021 cm^{-1}). Observamos que durante o resfriamento a intensidade é fortemente incrementada abaixo de $T_2 \sim 300\text{ K}$, evidenciando uma mudança de fase nessa temperatura. Além do forte decréscimo das intensidades desses modos de alta ordem, suas posições permanecem quase constantes com o incremento da temperatura, tal como mostrado na Figura 4.8(a).

Um comportamento similar das intensidades com a temperatura também é observado nos outros modos de alta ordem, tal como é mostrado na Figura 4.9(a). Esta figura mostra os espectros Raman na região de frequência de 1280 a 1620 cm^{-1} para diferentes temperaturas entre 12 e 550 K . Aqui, observamos que a intensidade dos modos de alta ordem em 1377 e 1456 cm^{-1} decrescem rapidamente com o incremento da temperatura, mas ainda podem ser claramente detectados a 550 K , ao contrário dos picos em 986 - 1021 cm^{-1} (ver Figura 4.8) que quase somem para temperaturas próximos de 300 K . Para ser mais quantitativos, graficamos a área integrada em função da temperatura para cada um desses picos de alta ordem (1377 e 1456 cm^{-1}), a qual é mostrada nas Figuras 4.9(b) e 4.9(c), respectivamente. Aqui, a dependência com a temperatura da intensidade de cada modo sugere também uma possível mudança de fase em $T_2 \sim 300\text{ K}$, onde um forte incremento da intensidade ocorre durante o resfriamento. Similar aos modos de alta ordem da Figura 4.8(a), as posições dos picos de alta ordem em 1377 e 1456 cm^{-1} têm também um comportamento quase constante com a temperatura (ver Figura 4.9(a)).

É interessante notar que os comportamentos anômalos das intensidades dos modos de primeira e alta ordem ocorrem a uma mesma temperatura característica $T_2 \sim 300\text{ K}$. Isto, aliado ao amolecimento anômalo do modo em 736 cm^{-1} abaixo de T_2 , nos sugere que uma possível transição de fase estrutural e/ou eletrônica ocorre nessa temperatura. Devido ao comportamento anômalo das intensidades dos modos de primeira e alta ordem, assim

como as posições quase constantes dos modos de alta ordem em função da temperatura, sugerimos que os espectros Raman podem estar apresentando alguma contribuição do mecanismo Franck-Condon, tal como reportado em outras perovskitas duplas (Sr_2MnWO_6 e Ba_2MnWO_6) [54,55]. Detalhes do mecanismo Franck-Condon são descritos no Apêndice G.

4.3.2 Conclusões

Apresentamos neste capítulo um estudo dos modos Raman de primeira e alta ordem em função da temperatura, através de medidas de espalhamento Raman. Nossos resultados evidenciam duas temperaturas características, $T_1 \sim 150$ K e $T_2 \sim 300$ K, onde modificações relevantes do peso espectral dos espectros Raman ocorrem, além de um amolecimento anômalo abaixo de ~ 300 K do modo em 736 cm^{-1} . Estes comportamentos anômalos parecem indicar a possibilidade de transições estruturais e/ou eletrônicas nessas duas temperaturas características. Para confirmar a primeira possibilidade medidas de difração de pó de raios-X com luz síncrotron foram realizadas, e estão sendo analisadas. Também, uma possível contribuição do mecanismo Franck-Condon nos espectros Raman é sugerido.

Capítulo 5

Conclusão Geral

Nesta tese, apresentamos o estudo da interação spin-rede através do mecanismo de acoplamento spin-fônon em três sistemas: a série de materiais isolantes magneticamente frustrados RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu, Dy}$), o composto intermetálico $GdAl_3$ também com frustração magnética e o material de perovskita dupla isolante não frustrado Sr_2CoUO_6 . O estudo foi realizado utilizando a técnica de espectroscopia Raman e susceptibilidade magnética.

Nossos resultados mostraram que o acoplamento spin-fônon é sensível acima da temperatura de transição antiferromagnética, T_N , onde correlações magnéticas foram observadas por meio de medidas de susceptibilidade magnética, nos sistemas magneticamente frustrados. Isto é evidenciado por deslocamentos anômalos na frequência dos fônons abaixo de uma temperatura característica, a qual esta bem acima da temperatura de ordenamento magnético. Vale a pena indicar que a temperaturas a temperatura característica está entre T_N e o módulo da temperatura de Curie-Weiss, $|T_{CW}|$, sendo que as correlações magnéticas começam a ser observadas a partir de $\sim |T_{CW}|$. Portanto, nossos resultados mostram que a temperatura característica não indica o início de correlações

magnéticas, mas o início de correlações magnéticas significativamente fortes.

Também, um detalhe importante de nossos resultados é que as anomalias na frequência dos fônons, observadas abaixo de uma temperatura característica, foram detectadas em dois sistemas frustrados com diferentes mecanismos de acoplamento magnético. Isto faz que espectroscopia Raman seja uma técnica muito versátil no estudo de materiais magnéticos, mas com propriedades físicas diferentes.

Apêndice A

Efeito Raman

Quando um feixe de luz (frequência ω_0) incide sobre uma amostra, fótons são absorvidos e espalhados. A maior parte destes fótons espalhados têm exatamente a mesma frequência que os fótons incidentes e são chamados de **espalhamento Rayleigh**, mas uma pequena porção ($\sim 10^{-5}$ do feixe incidente) da radiação espalhada é deslocada a frequências diferentes. Estas frequências são: $\omega_0 \pm \omega_q$, onde ω_q é uma frequência vibracional de uma molécula ou no caso de um sólido, a energia de um fônon. Estes fótons de frequências deslocadas são conhecidos como **espalhamento Raman**. As linhas de frequências $\omega_0 - \omega_q$ e $\omega_0 + \omega_q$ são chamadas de **linhas Stokes** e **anti-Stokes**, respectivamente (ver Figura A.1). Portanto, em espectroscopia Raman, medimos a frequência vibracional (ω_q) como um deslocamento da frequência do feixe incidente (ω_0).

Uma descrição de campo eletromagnético clássico simples pode ser usado para explicar o espalhamento Raman. O campo elétrico externo (E) da onda eletromagnética (feixe do laser) oscila no tempo mostrado por:

$$E = E_0 \cos 2\pi\omega_0 t, \tag{A.1}$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico e ω_0 é a frequência do laser. Se uma molécula diatômica é irradiada por esta luz, um momento dipolar elétrico, P , é induzido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \omega_0 t \quad (\text{A.2})$$

A constante de proporcionalidade, α , é a polarizabilidade da molécula. A polarizabilidade mede a facilidade com a qual a nuvem de elétrons ao redor de uma molécula pode ser distorcida com um campo elétrico aplicado. Se a molécula vibra com uma frequência ω_q , o deslocamento nuclear, q , é dado por:

$$q = q_0 \cos 2\pi \omega_q t, \quad (\text{A.3})$$

onde q_0 é amplitude vibracional. Para uma pequena amplitude de vibração, α é uma função linear de q . Então, podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots, \quad (\text{A.4})$$

Aqui, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ é a variação de α em relação à mudança em q , avaliado na posição de equilíbrio.

De equações A.2, A.3 e A.4 obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos \{2\pi(\omega_0 + \omega_q)t\} + \cos \{2\pi(\omega_0 - \omega_q)t\}] \quad (\text{A.5})$$

Na equação A.5, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia luz de frequência ω_0 (espalhamento Rayleigh), enquanto que o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $\omega_0 + \omega_q$ (anti-Stokes) e $\omega_0 - \omega_q$ (Stokes). Para

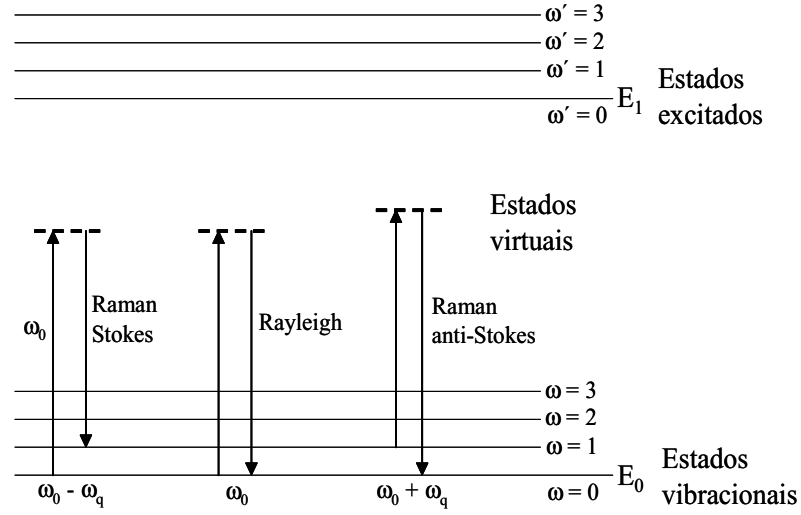


Figura A.1: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Rayleigh, espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, na condição não ressonante.

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) = 0$, o segundo termo total é zero e não haverá espalhamento Raman. Portanto, temos uma regra de seleção geral: uma vibração molecular será ativa em Raman somente se a polarizabilidade muda durante a vibração. Na Figura A.1 mostramos em forma esquemática diagramas de níveis de energia de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes. A diferença de energia entre os fótons incidente e espalhado é representado por flechas de diferentes tamanhos. A linha pontilhada indica um estado virtual para distinguí-lo do estado excitado real. Como a população de moléculas em $\omega = 0$ é muito maior que em $\omega = 1$ (lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann), as intensidades das linhas Raman Stokes são mais fortes que das linhas anti-Stokes sob condições normais.

Apêndice B

Raman polarizado

Controlando as direções de polarização da luz incidente e espalhada, as regras de seleção de polarização Raman permitem identificar a informação de simetria de uma vibração normal particular. Para luz incidente e espalhada com vetores de polarização $\vec{\xi}_i$ e $\vec{\xi}_s$, respectivamente, a intensidade Raman, I , é dado por:

$$I = \text{const.} I_o (\omega_o - \omega_q)^4 \left| \vec{\xi}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot \vec{\xi}_i \right|^2, \quad (\text{B.1})$$

onde I_o , ω_o , ω_q e $\partial \alpha / \partial q$ são a intensidade do feixe incidente, frequência da luz incidente, frequência do fônon e o tensor Raman, respectivamente. O tensor Raman é a derivada da polarizabilidade (α) em relação à coordenada normal do fônon (q). Tomamos como exemplo o sistema RMn_2O_5 ($R = \text{Bi, Eu e Dy}$) do Capítulo 2. Esta série de monocristais cristaliza na estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbam$. Na análise do grupo de fator no ponto Γ , 48 modos são Raman ativos, $\Gamma_{Raman} = 13A_g + 13B_{1g} + 11B_{2g} + 11B_{3g}$. O tensor Raman para cada simetria está dado por:

$$A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix}; B_{3g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

Os modos A_g são permitidos e proibidos nas configurações de espalhamento paralelas xx , yy , zz , $x'x'$, $y'y'$ e cruzadas xy , xz , yz , respectivamente. A primeira e segunda letra nestas notações denotam as polarizações de luz incidente e espalhada, respectivamente. Os modos B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} são permitidos nas configurações cruzadas xy , xz e yz , respectivamente, mas proibidos nas polarizações paralelas xx , yy e zz . Porém, eles são permitidos em polarizações rotacionados 45° (i.e. $y'y'$ para um modo B_{1g}) com relação às direções cristalográficas principais.

No experimento as medidas Raman foram feitas usando a configuração de quase retro-espalhamento. Esta configuração é esquematizada na Figura B.1, a qual mostra a configuração para um feixe de luz incidente na direção do eixo y com polarização paralelo ao eixo x e a luz espalhada na direção negativa do eixo y ($\bar{y}$) com polarização na direção do eixo z . A nomenclatura dessa configuração de polarização é representada por: $y(xz)\bar{y}$, a qual é a notação introduzida por Porto *et al.* [43].

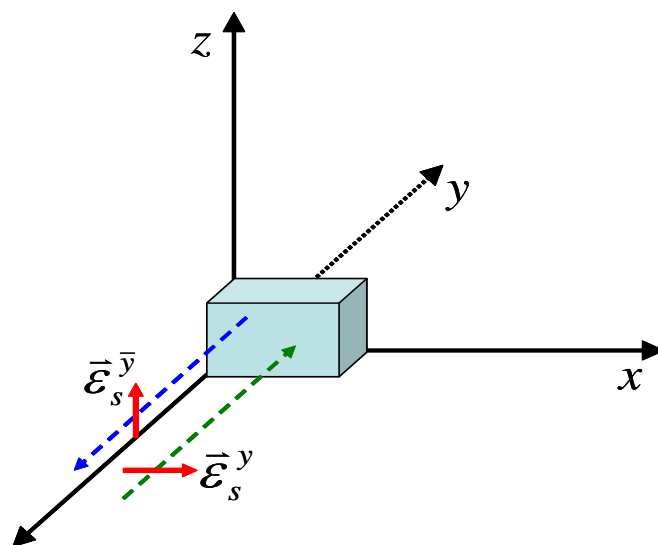


Figura B.1: Diagrama esquemático para a configuração de espalhamento $y(xz)\bar{y}$.

Apêndice C

Frustração magnética

Frustração em sistemas magnéticos é conhecida por ser responsável por diversos fenômenos tais como comportamento de vidro de spin [57], estados fundamentais altamente degenerados [58], entre outros. Como um exemplo podemos considerar interações que favorecem o alinhamento de spin antiparalelo de vizinhos mais próximos dado pela equação de Heisenberg $H = J \sum_{i,j} < S_i \cdot S_j >$. Para uma rede cúbica simples (ver Figura C.1(a)), onde os spins estão sobre os vértices, somente uma configuração de ordenamento de spin de longo alcance satisfaz todas as interações. Agora, a realização mais simples de frustração é uma rede triangular de spins A,B,C (ver Figura C.1(b)) com o acoplamento de troca, J , igual para todos os pares de vizinhos mais próximos. Aqui os spins A e B estão alinhados antiferromagneticamente para minimizar a energia de ligação entre eles, portanto o spin C será frustrado no sentido que ele não pode minimizar suas energias de interação com os spins A e B sendo paralelo a A e B simultaneamente. Além do exemplo ilustrativo de frustração em duas dimensões, a Figura C.1(c) mostra um exemplo de frustração geométrica para spins nos vértices de tetraedros. Vale a pena mencionar que termos usados para três redes cristalinas tornaram-se padrão, a rede triangular unido pelo

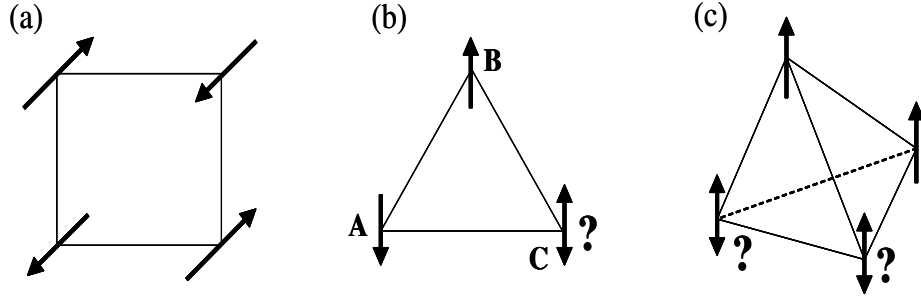


Figura C.1: (a) Alinhamento antiparalelo; (b) triângulo eqüilátero; (c) tetraedro.

vértice é a rede Kagomé, a rede tetraedro unido pela aresta é a rede cúbica de face centrada e a rede tetraedro unido pelo vértice é a rede pirocloro. Estes sistemas magnéticos oferecem bons exemplos na forma de redes de spins, onde todas as interações entre spins não podem ser satisfeitas simultaneamente.

Uma medida experimental da energia de troca é fornecida pela constante de Weiss, Θ_C , a qual aparece na lei de Curie-Weiss, dada por por:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_C} \quad (\text{C.1})$$

Da teoria de campo médio é mostrado que

$$\Theta_{CW} = 2 \frac{S(S+1)}{3k} \sum z_n J_n \quad (\text{C.2})$$

onde n é o n ésimo vizinho e J_n , a constante de troca correspondente, i.e., Θ_C é a soma algébrica de todas as interações de troca em algum sistema magnético. Portanto

a constante de Weiss estabelece a escala de energia para as interações magnéticas. Na ausência de frustração espera-se que o início de fortes deslocamentos da lei de Curie-Weiss aconteça para $T \sim |\Theta_{CW}|$ e também ordenamento de longo alcance próximo de $|\Theta_C|$. No ordenamento ferromagnético isto é quase certo já que $\Theta_C/T_C \sim 1$. T_C é a temperatura crítica abaixo da qual um ordenamento de longo alcance é estabelecido. Agora, no caso de ordenamento antiferromagnético a situação é um pouco mais complexa e a razão depende da estrutura magnética exata. Valores típicos de $|\Theta_{CW}/T_C|$ para redes não frustradas estão no intervalo de 2 a 5.

Apêndice D

Diamagnetismo e paramagnetismo

Da teoria da termodinâmica, a susceptibilidade é definida por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial H^2} \quad (\text{D.1})$$

onde F é a energia livre de Helmholtz e o deslocamento de níveis de energia ΔE é obtido da teoria de perturbação de segunda ordem. Na Referência [31] foi achado ΔE_n como:

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \quad (\text{D.2})$$

D.1 Diamagnetismo de Larmor

Consideramos um íon com todas as camadas eletrônicas preenchidas. Neste caso de acordo com as regras de Hund o íon tem momento angular orbital e de spin zero no estado fundamental:

$$\mathbf{J}|0\rangle = \mathbf{S}|0\rangle = \mathbf{L}|0\rangle = 0 \quad (\text{D.3})$$

então, a equação D.2 é reduzida somente ao terceiro termo. Considerando simetria esférica do íon, a susceptibilidade pode ser escrita como [31]:

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \quad (\text{D.4})$$

A equação D.4 é conhecida como susceptibilidade diamagnética de Larmor. O termo diamagnetismo significa que um campo aplicado induz momentos em direção oposta ao campo aplicado. Usualmente as susceptibilidades são encontradas como susceptibilidades molares, assim da Referência [31] temos:

$$\chi_0^{teo} = -0.79 \sum_i Z_i \langle r_i^2 \rangle / a_0^2 \times 10^{-6} (emu/mol) \quad (\text{D.5})$$

onde Z_i é o número total de elétrons do i -ésimo íon na unidade de fórmula, $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ $\langle r_i^2 \rangle$ é o raio eletrônico quadrado médio.

No Capítulo 2 desta tese, para o caso de BiMn_2O_5 , $\langle r_i^2 \rangle$ foi estimado assumindo um modelo iônico simples com densidade de elétron uniforme em uma esfera definida pelo raio do cristal de Shannon, r_{i0} [33], sendo que $\langle r_i^2 \rangle = (3/5)r_{i0}^2$.

D.2 Paramagnetismo Van Vleck

Para o caso de um átomo onde o número de elétrons em sua camada é um a menos que em átomos com camadas semi preenchidas no estado fundamental, sendo $\mathbf{J} = 0$. Então, da Referência [31] a susceptibilidade é dada por:

$$\chi = -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{4mc^2} < 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 > - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{| < 0 | (\mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z) | n > |^2 }{E_n - E_0} \right] \quad (\text{D.6})$$

O primeiro termo da equação D.6 é a susceptibilidade de Larmor mencionada acima. O segundo termo tem sinal oposto à susceptibilidade de Larmor e é responsável pelo comportamento paramagnético. Este termo paramagnético é conhecido como paramagnetismo Van Vleck.

D.3 Lei de Curie

Para analisar o estado magnético fundamental de um átomo com $J \neq 0$ podemos usar a regra de estatística fundamental da termodinâmica:

$$e^{-F/(k_B T)} = \sum_n e^{-E_n(H)/(k_B T)} \quad (\text{D.7})$$

Se só $2J + 1$ estados são termicamente excitados com probabilidade apreciável (isto significa que não há desdobramento de campo central e pode ser desprezado os estados excitados mais altos), então a energia livre é dada da equação D.7 por:

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \gamma H J_z} \quad (\text{D.8})$$

onde $\gamma = g(JLS)\mu_B$ e $\beta = 1/(k_B T)$, onde $g(JLS)$ é conhecido como fator- g de Landé e é descrito como:

$$g(JLS) = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1) \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \quad (\text{D.9})$$

onde g_0 é o fator- g eletrônico e seu valor é $g_0 = 2.0023$. Magnetização em termodinâmica pode ser definida como:

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} \quad (\text{D.10})$$

então, a magnetização é dada como [31]:

$$M = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H) \quad (\text{D.11})$$

onde $B_J(x)$ é a função de Brillouin, a qual é definida por:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x \quad (\text{D.12})$$

Para x pequeno ($\gamma H \ll k_B T$) a cotangente hiperbólica pode ser aproximada por sua expansão de Taylor a $O(x^3)$ e então pode-se obter a função de Brillouin [31]:

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x + O(x^3) \quad (\text{D.13})$$

Conseqüentemente, obtém-se a Lei de Curie:

$$\chi = \frac{N}{3V} \frac{\mu_B^2 \mu_{eff}^2}{k_B T} \quad (\text{D.14})$$

onde μ_{eff} é o momento magnético efetivo definido como:

$$\mu_{eff} = g(JLS)[J(J+1)]^{1/2} \quad (\text{D.15})$$

A lei de Curie caracteriza a dependência com a temperatura de sistemas param-

agnéticos com momentos magnéticos permanentes que não interagem, e cujo alinhamento é favorecido pelo campo externo e desfavorecido pela desordem térmica. Em muitos casos a lei de Curie é escrita como $\chi = C/T$, onde C é uma constante independente da temperatura. É importante notar que esta lei é somente válida sob condição $k_B T \gg \gamma H$. Para momentos que interagem, a lei de Curie tem que ser modificada adicionando termos de correção.

D.4 Lei Curie-Weiss

Em um composto cada spin interage com o campo magnético externo incluindo o campo de outros spins, o qual pode ser descrito pelo campo efetivo $\mathbf{H}_{eff}$ [31]:

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}') \quad (\text{D.16})$$

$\mathbf{H}_{eff}$ é um operador com dependência complicada da configuração detalhada de todos os outros spins. De acordo com a aproximação de campo médio se pode substituir $\mathbf{H}_{eff}$ com seu valor médio de equilíbrio térmico e assumir que cada spin sente o campo $\mathbf{H}_{eff}$ (i.e. a magnetização é função de $\mathbf{H}_{eff}$). Esta aproximação é aceita somente nos casos em que cada direção de spin individual não se desvie drasticamente do valor médio, ou a interação de troca seja uma interação de longo alcance, e que muitos spins contribuam à equação D.16. Substituindo cada spin em D.16 por seu valor médio, obtem-se [31]:

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M} \quad (\text{D.17})$$

onde $\lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2}$, $J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R})$

Devido a que magnetização é função de $\mathbf{H}_{eff}$ e usando D.17, a susceptibilidade na

aproximação de campo médio é dada por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_0}{\partial H_{eff}} \frac{\partial H_{eff}}{\partial H} = \chi_0 \left(1 + \lambda \frac{\partial M}{\partial H} \right) = \chi_0 (1 + \lambda \chi) \quad (\text{D.18})$$

onde χ_0 é a susceptibilidade avaliada no campo $\mathbf{H}_{eff}$ e obedece a lei de Curie. Desta equação se obtém a correção à lei de Curie conhecida como lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - T_C} \quad (\text{D.19})$$

onde C é a constante de Curie dada pela equação D.14. A lei de Curie-Weiss indica a correção dominante na susceptibilidade da lei de Curie para altas temperaturas, mas próximo de T_C a susceptibilidade medida de ferromagnetos diverge como uma potência de $T - T_C$ mais ou menos entre 5/4 e 3/4.

D.5 Paramagnetismo de Pauli

A contribuição à suscetibilidade devido aos elétrons de condução em metais é [31]:

$$\chi = \mu_B^2 g(\epsilon_F) \quad (\text{D.20})$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr ($\mu_B = e\hbar/2mc$) e $g(\epsilon_F)$ é a densidade de níveis no nível de Fermi.

A equação D.20 é conhecida como susceptibilidade paramagnética de Pauli. Ao contrário de materiais paramagnéticos, os quais obedecem a lei de Curie, a susceptibilidade de Pauli é independente da temperatura. No caso de elétrons livres a densidade de níveis tem a forma $g(\epsilon_F) = mk_F/\hbar^2\pi^2$.

D.6 Teoria de campo cristalino

É razoável imaginar que a distribuição de cargas de um íon em um cristal está vinculada à distribuição dos íons. O campo eletrostático que a rede cria sobre os íons (tal como íons de terras raras e íons de metais de transição) é chamado de campo cristalino, e tem importantes conseqüências para as propriedades magnéticas dos materiais. Os efeitos do campo cristalino sobre os estados eletrônicos dos íons estão intimamente relacionados às simetrias da rede cristalina. Uma vez que os íons estejam bem separados um do outro, eles comportam-se como entidades atômicas. Porém, há muitos efeitos que são diferentes para íons em um sólido quando comparado com um gás, incluindo desdobramento de campo cristalino e, no caso de íons de metais de transição, "quenching" do momento angular orbital.

A hipótese básica da teoria do campo cristalino é que o cristal é iônico. Cada átomo dá ou recebe elétrons para fazer uma camada fechada ou uma configuração de elétrons mais estável. Aqui cada íon é ligado a íons de cargas opostas e as ligações são chamadas de ligantes.

Na teoria do campo cristalino assume-se que o íon é rodeado por um conjunto de cargas pontuais. Então, uma energia eletrostática, $eV(r_i, \theta_i, \phi_i)$, é produzido por estes íons e ligantes sobre o íon central, o qual é incluído na Hamiltoniana H do íon central. Portanto, a Hamiltoniana para o íon central é dado por:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{p_i^2}{2m} \right) - \frac{e^2 Z}{r_i} \right] + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (\text{D.21})$$

a qual pode ser escrita como:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} \quad (\text{D.22})$$

com:

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{p_i^2}{2m} \right) - \frac{e^2 Z}{r_i} \right]$$

$$H_{ee} = \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$H_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$H_{cc} = \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i)$ onde as somas são sobre todos os elétrons e $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ é o potencial do campo cristalino produzido pelos ligantes no sítio r_i . Também, os termos H_{ee} e H_{so} representam a interação elétron-elétron e o acoplamento spin-órbita, respectivamente. Há três casos de interesse, dependendo das magnitudes relativas do potencial de campo cristalino e a interação spin-órbita:

D.6.1 Campo cristalino forte

Aqui o campo cristalino é grande comparado com a interação spin-órbita. Desta maneira o campo cristalino separa o acoplamento $\vec{L} \cdot \vec{S}$ dos elétrons atômicos. Os compostos de metais de transição, os quais têm camadas $3d$ incompletas, estão nesta categoria. O momento angular orbital é bloqueado pelo campo cristalino forte.

D.6.2 Campo cristalino médio

Aqui o campo cristalino é de magnitude comparável à interação spin-órbita. Desta maneira o campo cristalino separa o acoplamento $\vec{L} \cdot \vec{S}$, mas l e s permanecem bons números quânticos. Os íons de Co^{2+} e Ni^{2+} estão nesta categoria. O momento angular orbital é bloqueado em parte para este caso.

D.6.3 Campo cristalino fraco

Aqui o campo cristalino é pequeno comparado com a interação spin-órbita. Neste

caso j é um bom número quântico. Os íons de terras raras, os quais têm um nível $4f$ incompleto, pertencem a este caso. O efeito do campo cristalino na camada eletrônica incompleta dos metais do grupo do Fe é muito maior que na camada $4f$ dos metais de terras raras. A razão principal é que os elétrons $4f$ estão mais protegidos de seus ligantes que os elétrons $3d$. Desta maneira a camada $4f$ interage diretamente com os elétrons dos íons à sua volta.

O potencial cristalino, $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$, é invariante sob cada operação de simetria, o qual deixa a estrutura cristalina invariante. O potencial do campo cristalino pode ser achado somando o potencial de cargas pontuais dos vizinhos mais próximos, dos próximos aos vizinhos mais próximos, etc. Portanto, o potencial do campo cristalino não exibe simetria esférica mas preferivelmente a simetria da rede cristalina.

Apêndice E

Acoplamento spin-fônon

A interação entre os modos vibracionais de uma rede cristalina e seus graus de liberdade magnéticos leva a um campo interessante e variado na física do estado sólido. Em nosso caso, interações spin-fônon manifestam-se através das modificações da dependência com a temperatura dos fônons óticos. O acoplamento magnético entre íons magnéticos influencia a frequência e intensidade integrada do fônon. Um mecanismo para o acoplamento spin-fônon é assumido, no qual as vibrações de rede modulam a interação de troca variando as distâncias interatômicas. [4] Isto estabelece um modelo simples para a interação spin-fônon que pode ser obtido expandindo a integral de troca no Hamiltoniano de Heisenberg em série de potências dos deslocamentos atômicos e mantendo somente os termos lineares.

Para um material magnético, o Hamiltoniano de spin é dada por [4, 5]:

$$H^{spin} \approx - \sum_{i,j>i} J_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (\text{E.1})$$

onde $J_{i,j}$ é a integral de troca entre os spins de dois íons magnéticos, que pode ser direta

ou indiretamente intermediada por íons que se situem entre os dois íons magnéticos i e j . A somatória em i é feita sobre todos os íons magnéticos enquanto que a somatória em j é feita tal que cada par não seja considerado duas vezes. Finalmente, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ é a função escalar média de correlação de spin. A integral de troca, $J_{i,j}$ na equação E.1 depende da posição espacial dos íons magnéticos i e j , assim como com a posição de qualquer outro íon, magnético ou não mas que participe dos caminhos da integral de troca entre os íons i e j . A variação da integral de troca $J_{i,j}$ com a posição de qualquer um dado íon k pode ser obtida usando uma expansão da série de Taylor em função da posição nuclear deste íon:

$$\Delta J_{i,j}(\vec{u}_k) = [\vec{u}_k \cdot \nabla_k] J_{ij} + \frac{1}{2!} [\vec{u}_k \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} + \dots, \quad (\text{E.2})$$

onde $\vec{u}_k$ é o vetor de deslocamento em relação à posição de equilíbrio do íon k a uma dada temperatura tomada como referência. Este vetor pode ser separado em uma componente estática, devido a mudanças nas posições de equilíbrio com a temperatura, e uma componente dinâmica, devido a flutuações nas posições de equilíbrio pelas vibrações:

$$\vec{u}_k = \vec{u}_k^o + \vec{u}_k(t), \quad (\text{E.3})$$

onde $\vec{u}_k^o$ e $\vec{u}_k(t)$ são os deslocamentos estáticos e dinâmicos, respectivamente, do íon k . Desta maneira a equação E.2 pode ser separada em contribuições estáticas e harmônicas:

$$\Delta J_{ij}(\vec{u}_k^o(t)) = [\vec{u}_k^o \cdot \nabla_k] J_{ij} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k^o \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} + \dots, \quad (\text{E.4})$$

Note que termos cujas médias temporais se anulam foram descartados da equação E.4. Os termos estáticos do lado direito dessa equação dão origem a uma pequena acomodação na posição de equilíbrio de alguns íons em torno da temperatura de ordenamento de spin.

Por outro lado, o termo dinâmico na equação E.4 será responsável por um acoplamento spin-fônon. Desta equação, temos que a variação da integral de troca devido a deslocamentos harmônicos de todos os íons é dado por:

$$\Delta J_{ij}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{ij}, \quad (\text{E.5})$$

onde a somatoria se dá sobre todos os íons do cristal. Desta maneira, a variação da energia de troca dada pela equação E.1 devido às vibrações da rede será:

$$\Delta H^{sp-fon} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j} > \mathbf{i}} \sum_{\mathbf{k}} [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = -\frac{1}{2} \left(\sum_{\mathbf{k}} [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 \right) \left(\sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j} > \mathbf{i}} J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right) \quad (\text{E.6})$$

Como ΔH^{sp-fon} envolve somente termos quadráticos do deslocamento de cada íon, este termo pode ser escrito na forma:

$$\Delta H^{sp-fon} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \vec{u}_k(t) D_k^{spin} \vec{u}_k(t), \quad (\text{E.7})$$

onde D_k^{spin} é um tensor 3×3 , cujas componentes são derivadas segundas das integrais de troca, J_{ij} , em relação às coordenadas cartesianas do íon k vezes a respectiva função de correlação de spin, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, somados em i e j para os íons magnéticos, ou seja:

$$(D_k^{spin})_{l,m} = - \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j} > \mathbf{k}} \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial (\vec{u}_k)_l \partial (\vec{u}_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (\text{E.8})$$

Neste ponto fica bem claro que o termo ΔH^{sp-fon} será responsável, além de uma variação da energia de acoplamento magnético, por uma mudança na energia elástica do cristal, e, em última análise, por uma mudança nas autofreqüências de alguns fônons. De fato, o potencial elástico dos íons pode ser escrito, em uma aproximação harmônica, na

forma [31](cap.22):

$$U^{elast} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \vec{u}_k(t) D_{k,p}^{elast} \vec{u}_p(t), \quad (\text{E.9})$$

sendo que,

$$D_{k,p}^{elast} = \delta_{k,p} \sum_{\mathbf{p}} \Phi_{k,p} + \Phi_{k,p}; \quad (\Phi_{k,p})_{l,m} = \frac{\partial^2 \phi_{k,p}}{\partial (r_{k,p})_l \partial (r_{k,p})_m} \quad (\text{E.10})$$

onde $\phi_{k,p}$ é a energia potencial de ligação entre o íon k e o íon p , e $(r_{k,p})_l$ é a componente l do vetor posição entre os íons k e p . Então, o potencial harmônico total será dado por:

$$U^{harm} = U^{elast} + \Delta H^{sp-phon} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \vec{u}_k(t) (D_k^{elast} + D_k^{spin}) \vec{u}_k(t) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p} \neq \mathbf{k}} \vec{u}_k(t) D_{k,p}^{elast} \vec{u}_p(t) \quad (\text{E.11})$$

Como os elementos do tensor D_k^{spin} são compostos por termos proporcionais a $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, fica claro que esse tensor se anula para temperaturas significativamente acima da temperatura de ordenamento magnético de um material convencional ($T > T_C$), e possui componentes não nulos para $T < T_C$. Com isto, espera-se que as frequências de alguns modos de vibração, que participam do acoplamento magnético, sofram desvios a $T < T_C$. Note que se, para um dado modo normal de vibração, o valor médio no tempo de $\Delta H^{sp-phon}$ (equação E.6) for negativo a $T < T_C$, então este fônon estará contribuindo para estabilizar o acoplamento magnético. Por outro lado, a energia potencial média, e conseqüentemente a energia cinética média deste fônon serão reduzidas, e este se amolecerá a $T < T_C$. Desta forma, podemos associar:

Amolecimento do fônon $\Leftrightarrow$ estabilização do ordenamento magnético pela vibração,

Endurecimento do fônon $\Leftrightarrow$ desestabilização do ordenamento magnético pela vibração

As equações de movimento para um íon k são dadas por:

$$M_k \ddot{\vec{u}}_k = -\nabla U^{harm} = -\sum_{\mathbf{p} \neq \mathbf{k}} (D_{k,p}^{elast} + \delta_{p,k} D_k^{spin}) \vec{u}_p \quad (\text{E.12})$$

Busca-se soluções na forma de onda plana:

$$\vec{u}_k(t) = \vec{\epsilon}_k \exp \left(i(\vec{K} \cdot \vec{R} - \omega t) \right), \quad (\text{E.13})$$

onde $\vec{R}$ são vetores da rede de Brillouin, e $\vec{\epsilon}_k$ são vetores que são idênticos para átomos que ocupam o mesmo ponto em celas unitárias distintas, i.e., $\vec{\epsilon}_k = \vec{\epsilon}_p$, se $\vec{r}_k = \vec{r}_p + \vec{R}$. Ficamos com o conjunto de $3N$ equações, onde N é o número de íons por cela unitária:

$$M_k \omega^2 \vec{\epsilon}_k = \sum_{\mathbf{q}=1}^N \left(D_{k,q}^{elast}(\vec{K}) + \delta_{q,k} D_k^{spin} \right) \vec{\epsilon}_q; \quad D_{k,q}^{elast} = \sum_{\vec{R}} D_{k,p(\vec{R},q)}^{elast} \quad (\text{E.14})$$

Na equação E.14, o índice q denota um íon dentro da célula unitária, e portanto pode variar de 1 a N , ao passo que o índice p indica qualquer íon do cristal, que pode ser identificado sem ambigüidades a partir dos índices $\vec{R}$ e q , ou seja, $p = p(\vec{R}, q)$. Podemos escrever a equação E.14 em uma forma mais compacta:

$$(D^{elast} + D^{spin}) \vec{\epsilon} = \omega^2 \vec{\epsilon}, \quad (\text{E.15})$$

onde o vetor $\vec{\epsilon}$ com $3N$ elementos é formado pelos N vetores $\vec{\epsilon}_k$, e D^{elast} e D^{spin} são formados pelos tensores $\frac{1}{M_k} D_{k,q}^{elast}(\vec{K})$ e $\frac{1}{M_k} D_k^{spin}$. Note que D^{spin} é um tensor bloco-diagonal. Diagonalizando o tensor $D^{elast} + D^{spin}$, obtém-se seus autovalores (quadrado das frequências) e autovetores (modos normais e vibrações) no centro da zona de Brillouin.

Podemos separar a contribuição do termo de spin à frequência de um determinado

fônon, considerando que esta contribuição é muito menor que a do termo elástico. Da equação E.14, obtém-se:

$$\omega_\alpha^2 = \hat{\epsilon}_\alpha D^{elast} \hat{\epsilon}_\alpha + \hat{\epsilon}_\alpha D^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha, \quad (\text{E.16})$$

onde o índice α refere-se a um fônon em particular, e $\hat{\epsilon}_\alpha \cdot \hat{\epsilon}_\alpha = 1$. Desta maneira, a mudança na frequência de um fônon α devido ao acoplamento spin-fônon será dado por:

$$\Delta\omega_\alpha^{sp-phon} = \frac{1}{2\omega_\alpha} \hat{\epsilon}_\alpha D^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha \quad (\text{E.17})$$

$$\Delta\omega_\alpha^{sp-phon} = -\frac{1}{2\omega_\alpha M_k} \hat{\epsilon}_\alpha \left(\sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j} > \mathbf{k}} \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial (\vec{u}_k)_l \partial (\vec{u}_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right) \hat{\epsilon}_\alpha \quad (\text{E.18})$$

Apêndice F

Interação

Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)

Em certos metais magnéticos contendo terras raras, o aparecimento de ordem magnética não pode ser explicado pela superposição direta das funções de onda do tipo $4f$ de átomos vizinhos. A razão é que tal superposição não pode ocorrer, devido ao pequeno raio das funções $4f$, tipicamente $0.5 \text{ \AA}$, e portanto muito menor do que o espaçamento interatômico, tipicamente $10 \text{ \AA}$. Por outro lado, como são justamente os elétrons $4f$ os responsáveis pela ordem magnética nesses materiais, é preciso evocar outro mecanismo para explicá-la.

As propriedades magnéticas dos metais de terras raras são usualmente explicadas em termos da interação de troca indireta de Ruderman e Kittel (1954), Kasuya (1956) e Yosida (1957) [38], hoje geralmente conhecida como a interação RKKY. Este mecanismo de interação de troca indireta considera um número, n , de momentos magnéticos localizados,

$\vec{S}_i$ ($i = 1, \dots, n$), imersos em um mar de elétrons de condução. A interação de troca entre os momentos localizados $\vec{S}_i$ e spins dos elétrons de condução é escrita da forma:

$$V(\mathbf{r}) = A \sum_i \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_i) \sigma \cdot \vec{S}_i \quad (\text{F.1})$$

onde A é um parâmetro de troca intra atômica, $\vec{\mathbf{R}}$ é a posição do momento magnético e σ denota o operador de spin de elétron de condução. Aqui, um íon magnético induz uma polarização de spin nos elétrons de condução em sua vizinhança. Esta polarização é sentida pelos momentos dos outros íons magnéticos, levando a um acoplamento de troca indireta entre os íons magnéticos localizados. Então, a interação RKKY entre os íons magnéticos via polarização de spin dos elétrons de condução é definida como:

$$H_{RKKY} = \sum_{ij} J(\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{F.2})$$

onde J_{ij} é o coeficiente de troca RKKY, i.e., o termo de acoplamento entre dois momentos magnéticos localizados separados por uma distância $|\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j|$. O coeficiente de troca RKKY, $J(\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j)$, é proporcional a $F(2k_F|\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j|)$ [38], sendo $F(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$ e onde k_F é o vetor de onda de Fermi. Isto indica claramente um comportamento oscilatório de $J(\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j)$ com a distância entre íons magnéticos. Portanto, dependendo da separação entre um par de íons magnéticos seu acoplamento pode ser ferromagnético ou antiferromagnético.

Apêndice G

Mecanismo Franck-Condon

Consideramos uma rede de perovskita cúbica tal como a manganita LaMnO_3 . Neste sistema, a presença de um campo cristalino separa o nível $3d$ em um nível t_{2g} triplamente degenerado e um nível e_g duplamente degenerado. Nas configurações Jahn-Teller ativas (d^4 , d^9 e d^7 de spin baixo), a banda e_g parcialmente preenchida reflete um estado fundamental com uma distorção Jahn-Teller estática dos octaedros de oxigênios. Na manganita LaMnO_3 o elétron d^4 do íon de Mn^{3+} pode mover-se entre os níveis superior e inferior de e_g , criando um estado excitado (éxciton Frenkel). Este processo acopla-se à rede de oxigênios através da superposição entre os orbitais p do oxigênio e d do sítio B , causando um movimento de aprisionamento do éxciton pelo rearranjo de oxigênios. Este movimento tem uma coordenada normal tipo Jahn-Teller e incrementa o tempo de vida do estado eletrônico excitado o suficiente para ele interagir com o modo fônon intrínseco com uma coordenada normal similar. O resultado é um processo Franck-Condon, manifestado pelo incremento de espalhamento de ordens mais altas de um fônon, em particular para LaMnO_3 , o fônon tipo Jahn-Teller [56, 59].

Apêndice H

Aparato experimental

H.1 Espectroscopia Raman

Neste trabalho, os espectros de espalhamento Raman foram excitados com uma linha de 514,5 nm de um laser de Ar^+ (The Coherent INNOVA 70SERIES ION LASER) e uma linha de 632,8 nm de um laser He/Ne. O foco do feixe na superfície da amostra teve um diâmetro de $\sim 100\mu\text{m}$. Todas as medidas Raman foram feitas na configuração quase-retroespalhamento. A luz espalhada foi analisada por um espectrômetro de três grades (T 64000 *Jobin – Yvon*), equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. A resolução do espectrômetro é de 1 cm^{-1} . As medidas dependentes com a temperatura foram feitas montando as amostras sobre um dedo frio refrigerado por um sistema de circuito fechado de gás hélio *DISPLEX*. O controle de temperatura foi realizado usando um controlador LakeShore 340 e a precisão foi melhor que $\sim 2\text{ K}$. Para evitar problemas de deslocamentos dos modos devido a movimentação das grades, as medidas em função da temperatura foram realizadas fixando as grades para a região de análise correspondente.

Um esquema da montagem utilizada é mostrada na Figura H.1.

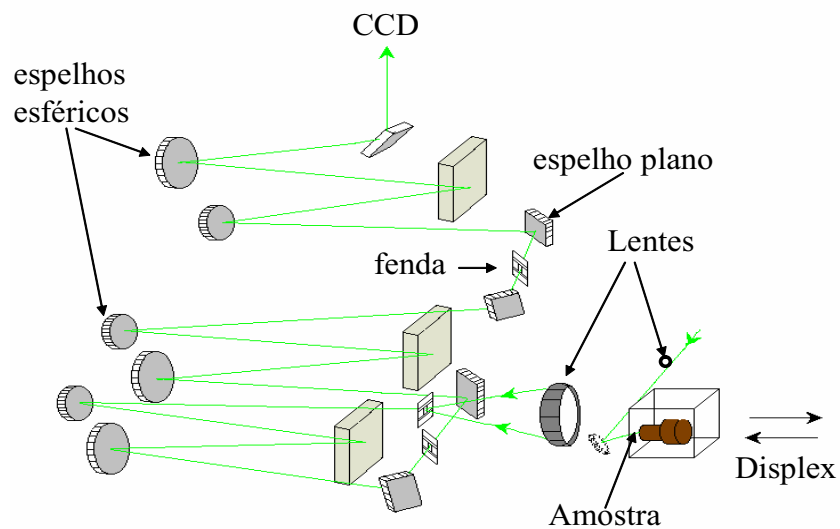


Figura H.1: Representação esquemática do Espectrômetro Raman de três grades na configuração triplo-subtrativo.

H.2 Susceptibilidade magnética

Medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas no magnetômetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) da Quantum Design MPMS - 5 T (Magnetic Property Measurement System). Este instrumento permite o estudo de propriedades magnéticas através de medidas de magnetização e susceptibilidade magnética sobre um intervalo de temperaturas de 2 K a 800 K e campos magnéticos de 0 T a 5 T. O magnetômetro, que possui um sensor SQUID, realiza medições de momento magnético com muita exatidão e sensibilidade ($\sim 10^{-8}$ emu). Este sensor consiste basicamente de uma espira supercondutora fechada, com uma ou duas junções Josephson. A união Josephson trata-se de um sistema cujo funcionamento baseia-se no efeito túnel proposto em 1962 por B.D. Josephson, o qual é sensível a mudanças de estado no percurso de uns poucos picosegundos e pelo qual está apto para a observação direta de efeitos eletrodinâmicos quânticos. A amostra é centrada num conjunto de três espiras supercondutoras (ver Figura H.2). Então, um motor realiza o movimento vertical na amostra que por sua vez causa variação de fluxo magnético nas espiras, gerando uma supercorrente, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Essa corrente é conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID. Este age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível e através da comparação com um sinal de uma amostra com momento conhecido (geralmente Paládio) o equipamento é capaz de dar o valor para a magnetização do material. O campo magnético é aplicado por um magneto supercondutor constituído por vários fios supercondutores de modo a produzir um campo magnético bastante estável na posição da amostra.

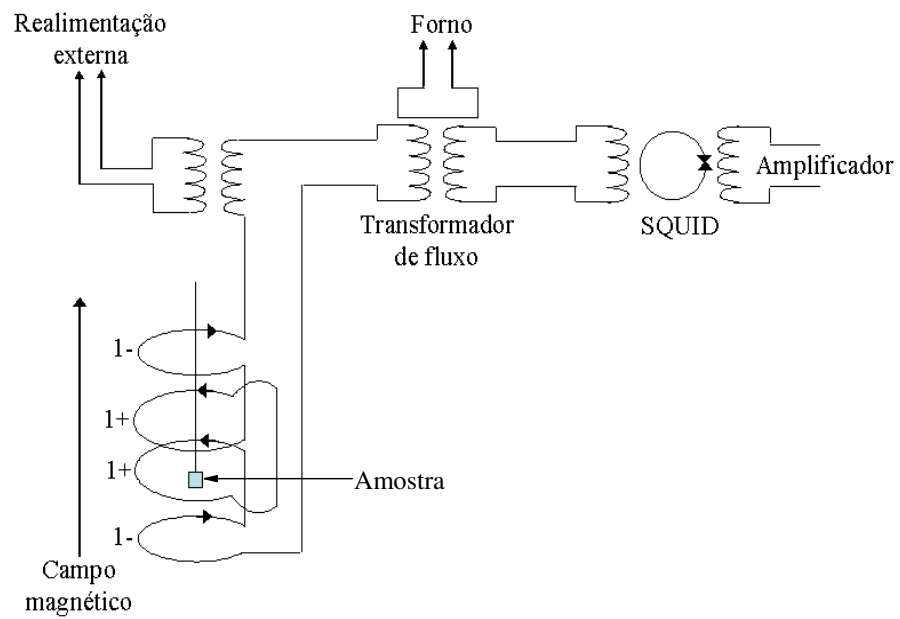


Figura H.2: Esquema do sistema magnetômetro de detecção e medida tipo SQUID.

Apêndice I

Amostras utilizadas

I.1 Monocristais de RMn_2O_5 ($R=$ Bi, Eu e Dy)

O monocristal de $DyMn_2O_5$ foi preparado pelo Prof. Cheong S-W, do Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, Piscataway, New Jersey-USA, utilizando o método de fluxo [17]. O cristal é crescido em um tubo de platina, onde a mistura foi mantida a 1280 °C por 15 horas e logo suavemente esfriada até 950 °C a uma razão de 1 °C por hora. Os cristais $BiMn_2O_5$ e $EuMn_2O_5$ foram crescidos pelos Profs. Sanina V.A. e Golvenchits E.I., do Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia. O método é por cristalização espontânea da solução fundida, usando vários solventes [19].

I.2 Monocristais de $GdAl_3$

Os monocristais de $GdAl_3$ usados nos experimentos deste trabalho foram fornecidos pelo Prof. Fisk Z., do Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA. Os detalhes

do crescimento são descritos na Referência [41].

I.3 Perovskita dupla Sr_2CoUO_6 policristalina

As amostras da perovskita dupla Sr_2CoUO_6 foram crescidas pelo aluno de doutorado Pinacca R., do Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica, Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis - Argentina. As amostras foram sintetizadas na forma de pó policristalino por reação de estado sólido, seguindo o procedimento da Referência [51]. Aqui, quantidades estequiométricas de SrCO_3 , CoCO_3 e $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foram misturados, moídos, colocados em um tubo de platina e sinterizados em atmosfera ambiente com muitos intervalos de moídas a temperaturas pré-estabelecidas alcançando 1150 °C.

Apêndice J

Abreviações utilizadas no texto

T_C : temperatura de Curie

T_N : temperatura de Néel

T_{amb} : temperatura ambiente

T^* : temperatura característica

T^{**} : temperatura característica

RKKY : Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

RPE : ressonância paramagnética de elétrons

Apêndice K

Artigos publicados e submetidos
referentes a esta tese

Anomalous phonon shifts in the paramagnetic phase of multiferroic RMn_2O_5 ($R=Bi, Eu, Dy$): Possible manifestations of unconventional magnetic correlations

A. F. García-Flores,¹ E. Granado,^{1,*} H. Martinho,² R. R. Urbano,¹ C. Rettori,¹ E. I. Golovenchits,³ V. A. Sanina,³ S. B. Oseroff,⁴ S. Park,⁵ and S.-W. Cheong⁵

¹Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas-SP, Brazil

²Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, UNIVAP, 12244-050, São José dos Campos-SP, Brazil

³Ioffe Physical-Technical Institute of RAS, 194021, St. Petersburg, Russia

⁴San Diego State University, San Diego, California 92182, USA

⁵Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, Piscataway, New Jersey 08854, USA

(Received 17 October 2005; revised manuscript received 23 January 2006; published 10 March 2006)

A Raman spectroscopic study of the high-frequency optical phonons in single crystals of the multiferroic system RMn_2O_5 ($R=Bi, Eu, Dy$) was performed. All studied materials show anomalous phonon shifts, below a new characteristic temperature for these materials, $T^* \sim 60$ –65 K. The sign and magnitude of such shifts appear to be correlated with the ionic radius of R , involving from softenings for $R=Bi$ to hardenings for $R=Dy$ and showing an intermediary behavior for $R=Eu$. Additional phonon anomalies were identified below $\sim T_N \sim 40$ –43 K, reflecting the onset of long-range ferroelectric and/or magnetic order of the Mn sublattice. Complementary dc-magnetic susceptibility $[\chi(T)]$ measurements for $BiMn_2O_5$ up to 800 K yield a Curie-Weiss temperature $\theta_{CW} = -253(3)$ K, revealing a fairly large frustration ratio ($|\theta_{CW}|/T_N = 6.3$). Deviations of $\chi(T)$ from a Curie-Weiss paramagnetic behavior due to magnetic correlations were observed below temperatures of the order of $|\theta_{CW}|$, with the inverse susceptibility showing inflection points at ~ 160 K and $\sim T^*$. Supported by $\chi(T)$ data, the anomalous Raman phonon shifts below T^* are interpreted in terms of the spin-phonon coupling, in a scenario of strong magnetic correlations. Overall, these results support significant magnetic frustration, introduce a new characteristic temperature (T^*), and suggest a surprisingly rich behavior for the magnetic correlations in the paramagnetic phase of this system.

DOI: 10.1103/PhysRevB.73.104411

PACS number(s): 75.30.Et, 75.50.Ee, 78.30.-j, 63.20.Ls

I. INTRODUCTION

Multiferroics, also termed magnetoelectrics, are materials where (anti)ferromagnetism and (anti)ferroelectricity coexist. Such a rare¹ effect attracts steady attention due to the interesting physics involved as well as relevant potential applications in devices with new functionalities. In multiferroics, a coupling between magnetic and electric properties may in principle occur, leading to concrete possibilities of realizing the long-sought control of the electric polarization by a magnetic field or vice-versa.^{2–4} Among other interesting systems, promising candidates for this purpose may be found within the RMn_2O_5 family (R =rare earth, Y, or Bi), which are isostructural insulators.^{5–7} Members of this family undergo a ferroelectric transition at (or slightly below) the antiferromagnetic (AFM) transition temperature for the Mn spin sublattice, $T_N = 39$ –45 K.^{7–13} This system is also characterized by the existence of other magnetic transitions at lower temperatures between distinct commensurate and incommensurate Mn spin structures.^{12–15} In addition, the R^{3+} spin system may order below 10 K.^{8,12,14,16,17} Each magnetic transition is in general followed by a corresponding ferroelectric transition, clearly signaling a coupling between magnetic and electric properties.^{8,16} In fact, for $DyMn_2O_5$ and $TbMn_2O_5$, giant magnetoelectric effects have been observed.^{5,8,16,17}

A detailed understanding of the multiferroic properties of the RMn_2O_5 family is challenged by the complex crystal and magnetic structures. Figure 1 shows the crystallographic structure of RMn_2O_5 along the z -axis. $Mn^{4+}O_6$ octahedra

form edge-sharing infinite linear chains along the z direction. $Mn^{3+}O_5$ square pyramids interconnect the $Mn^{4+}O_6$ octahedra. The magnetic structures depend strongly on R and T . All phases show a magnetic propagation vector $(k_x, 0, k_z)$ with $k_x \sim 1/2$.^{7,9,12,13,18} Recently, the magnetic structures of $(Bi, Ho, Tb, Dy)Mn_2O_5$ were studied in detail.^{9,12,13} It was suggested that the lattice geometry causes an inherent magnetic frustration in the system, which is lifted by small shifts of the Mn^{3+} cations.^{12,13} This would lead to a canted antiferroelectric phase that would be strongly coupled to the magnetic structure, providing a hint for the strong magnetoelec-

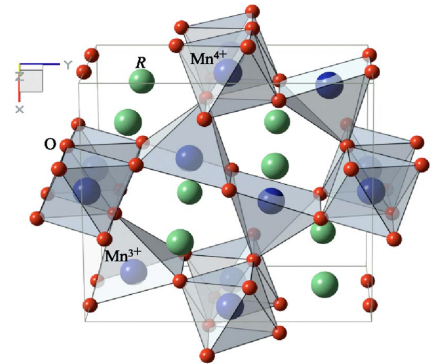


FIG. 1. (Color online) A view of the crystal structure of RMn_2O_5 ($R=Bi, Dy, Eu$) along the z -axis.

tric coupling in this system. If this scenario is correct, strong magnetic correlations are prone to be found above T_N .¹⁹ In fact, in frustrated systems, a detailed investigation of such correlations in the paramagnetic phase may be an essential step towards a satisfactory understanding of the overall physical properties. Nonetheless, few information is presently available on the nature and strength of the magnetic correlations in the paramagnetic phase of multiferroic RMn_2O_5 , to our best knowledge. We note that the complex crystal structure and the presence of distinct magnetic ions (Mn^{3+} , Mn^{4+} , and, in some cases R^{3+}) requires the use of microscopic experimental techniques for a detailed investigation of such correlations.

In this work, we argue that microscopic information of the Mn-Mn spin correlations in the paramagnetic phase of the RMn_2O_5 family ($R=Bi$, Eu , and Dy) was achieved by means of a phonon Raman scattering study, complemented by dc-magnetic susceptibility measurements. Anomalous frequency shifts of stretching Mn-O modes were observed below a new characteristic temperature for this system, $T^* \sim 60$ – 65 K. Supported by magnetic data in $BiMn_2O_5$, such shifts are ascribed to the spin-phonon coupling, i.e., a modulation of the superexchange energy of specific Mn-O-Mn paths by each vibration. This interpretation implies that a rather abrupt change in the nature or strength of at least some of the Mn-Mn spin correlations takes place at T^* . The sign and magnitude of the anomalous phonon shifts appear to be correlated with the ionic radii of R , involving from softenings for $R=Bi$ to hardenings for $R=Dy$. Such trend appears to indicate distinct magnetic correlations for each R , which is possibly a precursor effect that leads to the distinct long-range-ordered magnetic structures below T_N .

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The single crystals used in the present study were prepared by the flux method, as described elsewhere.^{8,20} The Raman scattering spectra were excited with the 514.5 nm laser line from an Ar^+ laser, with a power of ~ 12 mW focused in a spot of ~ 100 μm diameter. All measurements were made in a near-backscattering configuration. The scattered light was analyzed by a triple grating spectrometer equipped with a LN_2 -cooled CCD detector. Measurements were performed in the $80\text{ cm}^{-1} < \omega < 900\text{ cm}^{-1}$ range. The T -dependent measurements were carried out by mounting the samples on a cold finger of a closed-cycle He refrigerator. T -accuracy was better than ~ 2 K. For $R=Bi$ and Eu , $T_N = 40$ K was obtained from dc-magnetization measurements, in good agreement with reported values.^{9,14} dc-magnetic susceptibility measurements on $BiMn_2O_5$ were performed under a field of 1 T using a commercial superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (see footnote²¹).

III. RESULTS AND ANALYSIS

A. Raman scattering

Factor group analysis for the $Pbam$ symmetry of the paraelectric phase of these oxides yields a total of 48 Raman-active phonon modes ($\Gamma_{Raman} = 13A_g + 13B_{1g} + 11B_{2g}$

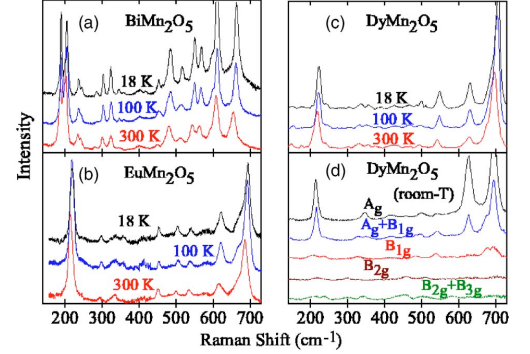


FIG. 2. (Color online) Unpolarized Raman spectra of (a) $BiMn_2O_5$, (b) $EuMn_2O_5$, and (c) $DyMn_2O_5$ at 10, 100, and 300 K. (d) Symmetry-dependence of the Raman spectra of $DyMn_2O_5$ at room- T .

+ $11B_{3g}$).²² Figures 2(a)–2(c) show unpolarized Raman spectra of RMn_2O_5 ($R=Bi$, Eu , Dy) at 18, 100, and 300 K. Only some expected modes were observed for all samples. For $R=Bi$, 19 Raman peaks were seen at 185, 195, 200, 235, 245, 280, 300, 325, 345, 360, 405, 445, 480, 510, 545, 565, 595, 610, and 655 cm^{-1} (room- T). For $R=Eu$, 11 modes were observed at 215, 295, 325, 335, 355, 450, 495, 535, 620, 665, and 685 cm^{-1} (room- T). For $R=Dy$, a polarization analysis was also performed [see Fig. 2(d)], taking advantage of the well defined (001), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), and (010) natural faces of this particular crystal. 24 modes were then observed, according to the following symmetry assignment: A_g modes at 215, 350, 420, 460, 500, 545, 625, and 695 cm^{-1} ; B_{1g} modes at 145, 205, 235, 330, 420, 485, 540, and 675 cm^{-1} ; B_{2g} modes at 220, 305, 460, and 510 cm^{-1} ; and B_{3g} modes at 320, 440, 495, and 585 cm^{-1} (room- T). This symmetry analysis for $R=Dy$ is in general agreement with previous results of Mihailova *et al.* for $R=Ho$ and Tb .²³ The overall Raman spectra for $R=Dy$ and $R=Eu$ are very similar, while, for $R=Bi$, the Raman modes are considerably sharper, better defined, and shifted towards lower energies. This trend is more readily realized for the highest energy modes ($>600\text{ cm}^{-1}$). No additional Raman peaks were observed for the low- T ferroelectric phase with respect to the paraelectric phase in any of the studied crystals, suggesting that the ionic displacements associated with the ferroelectric phase are rather small.

Anomalous phonon behavior was detected for all studied crystals. In this work, the analysis is focused on the high-energy modes ($\omega > 500\text{ cm}^{-1}$), which are ascribed to Mn-O stretching vibrations. Figure 3(a) shows a selected portion of the Raman spectra of $BiMn_2O_5$ at several T for a selected frequency interval ($520\text{ cm}^{-1} < \omega < 590\text{ cm}^{-1}$). Figures 3(b)–3(e) show the T -dependence of the frequency of the high-energy modes at 545, 565, 610, and 655 cm^{-1} . Upon cooling, all modes show conventional hardening down to $T^* \sim 65$ K. Below T^* , the studied modes show a clear change in behavior, with an anomalous softening on cooling down to $T_N \sim 40$ K, coincident with the magnetic ordering temperature.⁹ Below T_N , the modes show another change in

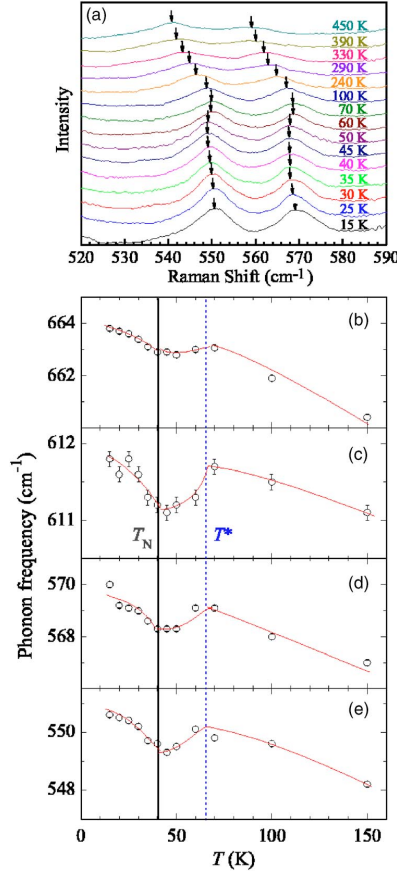


FIG. 3. (Color online) (a) Selected portion of the Raman spectra of BiMn_2O_5 at several temperatures. The mode positions are indicated by arrows as a guide to the eyes. (b)–(e) T -dependencies of the positions of selected high-frequency Raman modes. The solid vertical line represents the anti-ferromagnetic transition temperature [see Refs. 9 and 10 and Fig. 5(a)], while the dashed line indicates T^* , the temperature below which anomalous phonon behavior is observed.

behavior, hardening again upon cooling. We emphasize that the hardening below T_N does not appear to be a conventional phenomenon in this case, since lattice contraction due to anharmonic effects are not expected to be significant in this T -range (Debye temperature ~ 235 K).⁹ The T -dependence of the phonon linewidths (not shown) revealed no clear anomaly at T_N and T^* for all modes, within our experimental resolution.

Figures 4(a) and 4(b) show the T -dependence of the position of the most intense high-frequency Raman modes for $R=\text{Eu}$, at ~ 620 and ~ 690 cm^{-1} . Frequency anomalies, similar to those found for $R=\text{Bi}$ [see Figs. 3(b) and 3(c)], were observed. However, the tendency for phonon softenings between $T^* \sim 65$ K and $\sim T_N = T_c = 40$ K¹⁴ is less pronounced for $R=\text{Eu}$ than for $R=\text{Bi}$, where T_c represents the ferroelec-

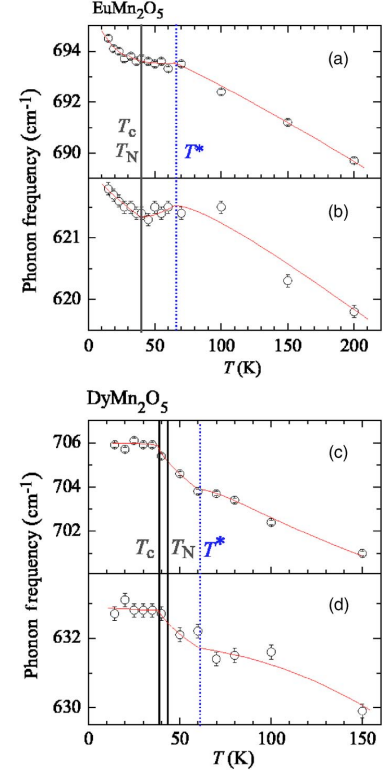


FIG. 4. (Color online) T -dependence of the position of selected high-frequency Raman modes for EuMn_2O_5 (a) and (b) and DyMn_2O_5 (c) and (d). The dashed vertical lines mark T^* , while the solid vertical lines represent the reported antiferromagnetic and ferroelectric ordering temperatures of the Mn sublattice (T_N and T_c , respectively Refs. 8, 14, and 16).

tric transition temperature. On the other hand, the phonon hardenings that take place below $\sim T_N$ and T_c are similar in magnitude for $R=\text{Eu}$ and Bi .

The T -dependencies of the positions of the most pronounced Mn-O stretching modes for $R=\text{Dy}$ are given in Figs. 4(c) and 4(d). The behavior of the mode at ~ 705 cm^{-1} reveals again the existence of two characteristic temperatures, $T^* \sim 60$ K and $\sim T_c = 39$ K, showing a steep hardening upon cooling between T^* and $\sim T_c$, and a nearly constant frequency below $\sim T_c$. The mode at ~ 630 cm^{-1} appears to show a similar behavior, although the larger error bars in this case do not allow for a conclusive statement.

B. Magnetic susceptibility

In order to gain further insight into the nature of the new characteristic temperature T^* evidenced by the phonon shifts in this system, detailed dc-magnetic susceptibility (χ) measurements were performed for BiMn_2O_5 between 2 and 800 K. This particular compound was chosen since Bi^{3+} is

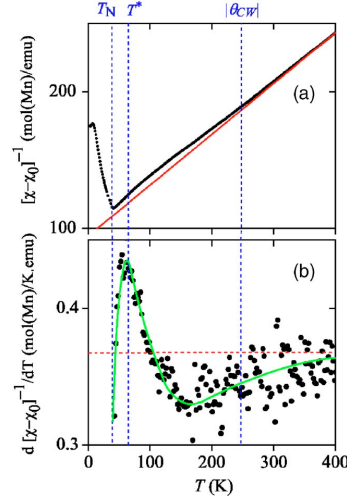


FIG. 5. (Color online) (a) T -dependence of the inverse of the dc magnetic susceptibility $\chi(T)$ of BiMn_2O_5 , after subtraction of a small diamagnetic constant term χ_0 (see text) (symbols). The solid line represents an extrapolation of the Curie-Weiss behavior that matches the data between 400 and 800 K (not shown). (b) T -derivative of $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$ (symbols). The solid line is a guide to the eyes and the horizontal dashed line is the prediction of the Curie-Weiss law. The vertical dashed lines in (a) and (b) mark the Néel temperature (T_N), modulus of the Curie-Weiss temperature ($|\theta_{CW}|$), and the temperature below which anomalous Raman shifts were observed (T^*).

diamagnetic, contributing only with a T -independent portion to the susceptibility. Thus, any interesting feature in $\chi(T)$ must be solely due to the Mn moments for this compound. A fit of the measured $\chi(T)$ curve for $400 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$ to the expression $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta_{CW})$ (not shown) yields $\chi_0 = -4.2(2) \times 10^{-4} \text{ emu/mol(BiMn}_2\text{O}_5)$, $C = 2.69(2) \text{ emu.K/mol(Mn)}$, and $\theta_{CW} = -253(3) \text{ K}$. The diamagnetic term obtained from the fit is in agreement with the theoretical prediction $\chi_0^{\text{teo}} = -4.06 \times 10^{-4} \text{ emu/mol(BiMn}_2\text{O}_5)$ (see footnote²⁴). Also, from the observed paramagnetic Curie constant C , an effective moment of $4.64 \mu_B/\text{Mn}$ is obtained, which is between the expected values for Mn^{3+} ($4.90 \mu_B/\text{Mn}$) and Mn^{4+} ($3.87 \mu_B/\text{Mn}$).²⁵ Figure 5(a) shows the inverse susceptibility below 400 K, after subtraction of the experimentally obtained diamagnetic term, $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$. An extrapolation of the Curie-Weiss paramagnetic behavior with the above constants is also displayed. It can be noted that $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$ starts to deviate significantly from the Curie-Weiss behavior at temperatures of the order of $|\theta_{CW}|$, due to magnetic correlations. The feature at $T_N = 40 \text{ K}$ indicates the onset of long-range magnetic order, also consistent with previous observations.^{9,10} We emphasize that the large ratio $|\theta_{CW}|/T_N = 6.3$ clearly indicates that this is a magnetically frustrated material.

Additional information on the behavior of the magnetic correlations in the paramagnetic phase may be gained by

the temperature-derivative of the inverse susceptibility, $d(\chi(T) - \chi_0)^{-1}/dT$ [see Fig. 5(b)]. Again, a deviation of this curve from a constant (i.e., from the Curie-Weiss law) can be noticed below $\sim |\theta_{CW}|$. The inflection points of $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$ at $T \sim 160 \text{ K}$ and $T \sim 65 \text{ K}$, noticed in Figs. 5(a) and 5(b), are indicative of complex magnetic behavior in the paramagnetic phase, likely due to competing exchange interactions of different signs and/or magnitudes in this system. It is interesting to note that the fairly abrupt inflection point of $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$ at $\sim 65 \text{ K}$ coincides with the temperature below which anomalous phonon shifts were observed by Raman scattering.

IV. DISCUSSION

As described above, the phonon anomalies are clearly observable below $T^* \sim 60\text{--}65 \text{ K}$ for all samples, i.e., at T where no lattice anomaly or electronic phase transition has been reported. This severely limits the possible explanations for this phenomenon. Also, the feature on the magnetic susceptibility in BiMn_2O_5 at T^* [see Fig. 5(b)] suggests that the phonon shifts may be related to magnetism. In fact, to our present knowledge, the only feasible explanation for the observed anomalies at T^* appears to be rooted on the spin-phonon coupling. It is well known that the magnetic order and/or correlations may couple to the phonon frequencies through a modulation of the exchange integral by the lattice vibrations.^{26–29} The phonon frequency shift caused by this coupling is proportional to the spin pair correlation function $\phi = \langle S_i \cdot S_j \rangle$ and to the second derivative of the exchange integral with respect to the normal coordinate of the phonon.^{26,27,29} The first term depends directly on the T -dependent magnetic structure/correlations, while the second term may vary strongly with structural parameters such as the Mn-O-Mn superexchange angle and it is generally assumed to be T -independent. If anharmonic and/or structural contributions may be ignored or subtracted, the T -dependency of a relevant phonon frequency is a direct estimate of ϕ .

In conventional magnetic systems, ϕ and by extension the phonon shifts are negligible in the paramagnetic phase, except at T not exceeding T_N by more than few percents. However, in magnetically frustrated systems, a highly correlated paramagnetic state is typically formed above T_N .¹⁹ For RMn_2O_5 , the high-frequency phonons were assigned to Mn-O stretching vibrations, which are indeed prone to modulate the Mn-O-Mn superexchange interactions in this system,²⁷ supporting the spin-phonon mechanism. Thus, our results point to a scenario of remarkably strong magnetic correlations at T significantly above T_N , in agreement with the hypothesis of inherent magnetic frustration caused by the lattice geometry in this family.^{12,13} This hypothesis is further reinforced by the large frustration ratio ($|\theta_{CW}|/T_N = 6.3$) obtained for BiMn_2O_5 from magnetic susceptibility data (see above and Ref. 10). We note that a phonon softening on cooling due to the spin-phonon coupling in the paramagnetic state have been also recently reported on the frustrated system ZnCr_2O_4 .²⁹ Nonetheless, the rather complex crystal structure of RMn_2O_5 and unknown phonon eigenmodes pre-

vent a more quantitative analysis in the present case.

It is relevant to note that magnetic correlations have been observed in BiMn_2O_5 even at temperatures much higher than T^* (see Fig. 5). In fact, the magnetic correlations above T^* might also contribute to the phonon shifts through the spin-phonon mechanism. However, a presumably smooth T -dependence of such correlations would make the corresponding phonon shifts impossible to be separated from the shifts due to anharmonicity and thermal expansion. Thus, the new characteristic temperature T^* suggested by this work does not seem to mark the very onset of the magnetic correlations, however signaling a transition between states with correlations of distinct natures and/or strengths. The fairly abrupt inflection point of $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$ at $T \sim T^*$ may be another manifestation of such a transition.

An interesting feature of our results is the dependence with the R -ion of the phonon anomalies in the paramagnetic phase. While softenings are clearly observed for $R=\text{Bi}$ upon cooling below T^* , this tendency is much less pronounced for $R=\text{Eu}$, and is reversed to an anomalous hardening for $R=\text{Dy}$. This trend appears to be correlated with the ionic radii of the R ions, $r=1.17, 1.066, \text{ and } 1.027 \text{ \AA}$, for $R=\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{ and } \text{Dy}^{3+}$, respectively, under an eightfold coordination.³⁰ According to the spin-phonon interpretation, the different signs of the Raman shifts below T^* for $R=\text{Bi}$ and $R=\text{Dy}$, should be due to the change in sign of the $\langle S_i \cdot S_j \rangle$, at least for some Mn pairs. Thus, the paramagnetic correlations may be sensitive to the particular R -ion. We should mention that the low- T magnetic structures are also R -dependent, the magnetic propagation vectors for the studied samples being $(\sim 1/2, 0, k_z)$ with $k_z=1/2, 1/3, \text{ and } 1/4$ for $R=\text{Bi}, \text{Eu}, \text{ and } \text{Dy}$, respectively.^{9,13-15,31} It is not implausible to argue that the distinct magnetic correlations in the paramagnetic phase evidenced here is a precursor effect that leads to the distinct long-range-ordered magnetic structures below T_N . More detailed studies are certainly necessary to confirm or dismiss our suggestion.

Besides the unconventional behavior in the paramagnetic phase, phonon anomalies and/or changes of behavior have been also observed below T_c and/or T_N , however with opposite signs with respect to those between T_c/T_N and T^* . Indeed, for $R=\text{Bi}$ and Eu , softenings (hardenings) of the Mn-O stretching modes were observed below T^* (T_N), while, for $R=\text{Dy}$, the anomalous hardening of the mode at 705 cm^{-1} below T^* is transformed into a nearly constant behavior below T_c . In opposition to the anomalous phonon behavior in the paramagnetic phase discussed above, the origin of the phonon anomalies below T_c or T_N is ambiguous, and may be

twofold. The first possibility is again the spin-phonon coupling. In fact, the long-range magnetic order in this family may frustrate part of the exchange interactions,^{12,13} leading to a change of sign of $\langle S_i \cdot S_j \rangle$, at least for some i, j pairs. However, a discontinuous change of the phonon frequencies would be expected at T_N , rather than a change of behavior only. The second, and most likely, possibility are the phonon anomalies being a consequence of the Mn ionic displacements and/or lattice parameter anomalies that occur at the ferroelectric transition temperature, T_c .^{12,14} Concerning the second hypothesis, we should mention that the probable ferroelectric state for BiMn_2O_5 at low- T is not unambiguously established in the literature yet, although an anomaly in the dielectric constant was found at $T \sim T_N$.¹⁰

V. CONCLUSIONS

In summary, the high-frequency Mn-O stretching phonons in RMn_2O_5 ($R=\text{Bi}, \text{Eu}, \text{Dy}$) were investigated by means of Raman scattering, complemented by magnetic susceptibility measurements for $R=\text{Bi}$, with a focus on the paramagnetic regime. Our results reveal the existence of a new characteristic temperature for this family, $T^* \sim 1.5 T_N$, below which anomalous phonon shifts take place, likely related with magnetic correlations through the spin-phonon coupling mechanism. The sign and magnitude of the phonon shifts in the paramagnetic phase are different for each R -ion, indicating an evolution of the paramagnetic correlations with R . Such observations, together with the large frustration ratio ($|\theta_{CW}|/T_N=6.3$) obtained for BiMn_2O_5 , support magnetic frustration in this system, presumably caused by its complex lattice geometry. The phonon anomalies described here do not support a conventional behavior with a gradual enhancement of spin correlations upon cooling down to T_N , but rather suggests the establishment of a more interesting correlated magnetic state below T^* . The formation of a protectorate of spin directors, such as found for the magnetically frustrated system ZnCr_2O_4 ,³² for example, cannot be discarded. In any case, the rich behavior of the magnetic correlations in the paramagnetic phase for this multiferroic family is certainly interesting, and deserves further investigation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank O. Agüero for helpful discussions. This work was supported by Fapesp and CNPq, Brazil, NSF DMR-0102235, U.S.A., Russian Foundation for Basic Research, Presidium of RAS, and Division of Physics of RAS.

*Electronic address: egranado@ifi.unicamp.br

¹N. A. Hill, J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).

²P. Curie, J. Phys. (Paris), Colloq. **3** (Ser. III), 393 (1894).

³I. E. Dzyaloshinskii, Sov. Phys. JETP **10**, 628 (1960).

⁴D. N. Astrov, Sov. Phys. JETP **11**, 708 (1960).

⁵N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W.

Cheong, Nature (London) **429**, 392 (2004).

⁶J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8515 (1997).

⁷I. Kogomiya, K. Kohn, and T. Uchiyama, Ferroelectrics **280**, 297 (2002).

- ⁸N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107207 (2004).
- ⁹A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, *Phys. Rev. B* **65**, 144423 (2002).
- ¹⁰E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, and A. V. Babinskii, *JETP* **85**, 156 July (1997).
- ¹¹S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1593 (2004).
- ¹²L. C. Chapon, G. R. Blake, M. J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P. G. Radaelli, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177402 (2004).
- ¹³G. R. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W. Cheong, and J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. Rev. B* **71**, 214402 (2005).
- ¹⁴V. Polyakov, V. Plakhty, M. Bonnet, P. Burlet, L.-P. Regnault, S. Gavrilov, I. Zbikalo, and O. Smirnov, *Physica B* **297**, 208 (2001).
- ¹⁵I. A. Zbikalo, V. A. Polyakov, O. P. Smirnov, S. V. Gavrilov, V. P. Plakhtii, I. V. Golosovskii, and S. N. Sharygin, *Phys. Solid State* **38**, 725 (1996).
- ¹⁶D. Higashiyama, S. Miyasaka, N. Kida, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 174405 (2004).
- ¹⁷K. Saito and K. Kohn, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 2855 (1995).
- ¹⁸E. F. Bertaut, G. Buisson, S. Quezel-Ambrunaz, and G. Quezel, *Solid State Commun.* **5**, 25 (1967).
- ¹⁹A. P. Ramirez, *Handbook of Magnetic Materials* (Elsevier, New York, 2001), Vol. 13, pp. 423–520.
- ²⁰V. A. Sanina, L. M. Sapozhnikova, E. I. Golovenchits, and N. V. Morozov, *Sov. Phys. Solid State* **30**, 1736 (1988); E. I. Golovenchits, N. V. Morozov, V. A. Sanina, and L. M. Sapozhnikova, *ibid.* **34**, 56 (1992).
- ²¹The BiMn₂O₅ crystal was orientated arbitrarily with respect to the field. Note that, in Ref. 10 the magnetic susceptibility of BiMn₂O₅ was found to be isotropic in the paramagnetic phase.
- ²²D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- ²³B. Mihailova, M. M. Gospodinov, B. Güttler, F. Yen, A. P. Litvinchuk, and M. N. Iliev, *Phys. Rev. B* **71**, 172301 (2005).
- ²⁴The theoretical diamagnetic contribution was estimated with the usual relation $\chi_0^{teo} = -0.79 \sum_i Z_i \langle r_i^2 \rangle / a_0^3 \times 10^{-6}$ (emu/mol), where Z_i is the total number of electrons of the i th ion in the formula unit, $a_0 = 0.529$ Å, and $\langle r_i^2 \rangle$ is the mean square electronic radius.²⁵ In this work, $\langle r_i^2 \rangle$ was estimated assuming a simple ionic model with uniform electron density inside a sphere defined by the Shannon crystal radius r_{i0} (Ref. 30). Thus $\langle r_i^2 \rangle = (3/5)r_{i0}^2$.
- ²⁵N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, in *Solid State Physics* (Thomson Learning, 1976).
- ²⁶W. Baltensperger and J. S. Helman, *Helv. Phys. Acta* **41**, 668 (1968).
- ²⁷E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. Sánchez, A. Caneiro, and S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **60**, 11879 (1999); E. Granado, P. G. Pagliuso, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, M. A. Subramanian, S-W. Cheong, and S. B. Oseroff, *ibid.* **60**, 6513 (1999); E. Granado, N. O. Moreno, H. Martinho, A. García, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier, and S. B. Oseroff, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5385 (2001).
- ²⁸A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, V. N. Popov, and M. M. Gospodinov, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 809 (2004).
- ²⁹A. B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff II, S. W. Cheong, and H. D. Drew, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137202 (2005).
- ³⁰R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- ³¹C. Wilkinson, F. Sinclair, P. P. Gardner, J. B. Forsyth, and B. M. R. Wanklyn, *J. Phys. C* **14**, 1671 (1981).
- ³²S-H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. H. Kim, and S-W. Cheong, *Nature (London)* **418**, 856 (2002).

Magnetically frustrated behavior in multiferroics RMn_2O_5 ($R=Bi$, Eu , and Dy): A Raman scattering study

A. F. García-Flores^{a)} and E. Granado

Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

H. Martinho

Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, UNIVAP, 12244-050 São José dos Campos, São Paulo, Brazil

C. Rettori

Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

E. I. Golovenchits and V. A. Sanina

Ioffe Physical-Technical Institute of RAS, 194021 St. Petersburg, Russia

S. B. Oseroff

San Diego State University, San Diego, California 92182

S. Park and S.-W. Cheong

Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, Piscataway, New Jersey 08854

(Presented on 11 January 2007; received 31 October 2006; accepted 3 January 2007; published online 7 May 2007)

A temperature dependent Raman scattering study in multiferroic single crystals RMn_2O_5 ($R=Bi$, Eu , and Dy) was performed. The Raman spectra were measured in the range from 150 to 450 cm^{-1} involving mostly Mn–O–Mn bending vibrations, complementing our previous work in a higher frequency range involving Mn–O stretching modes. A number of studied phonons present anomalous frequency behavior below a characteristic temperature, $T^* \sim 60$ –65 K, such as that found for the stretching modes. The sign and magnitude of such anomalous behavior appear to be correlated with the ionic radius of R , being softening for $R=Bi$ and hardening for $R=Eu$ and Dy in the range between T_C/T_N and T^* . The anomalous phonon behaviors in both bending and stretching modes are consistent with an interpretation in terms of the spin-phonon coupling in a scenario of strong magnetic correlations. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2712955]

In multiferroics, (anti)ferromagnetism and (anti)ferroelectricity coexist. The possible coupling among them may allow the control of the electric polarization by an application of an external magnetic field.¹ An interesting example is the RMn_2O_5 family (R =rare earth, Y or Bi; space group $Pbam$), which are isostructural insulators.^{2–4} Members of this family undergo a ferroelectric transition at or slightly below the antiferromagnetic (AFM) transition temperature of the Mn ions, $T_N=39$ –45 K.^{4–9} This system is also characterized by other magnetic transitions at lower temperatures between distinct commensurate and incommensurate Mn spin structures.^{8–10} Each magnetic transition is, in general, followed by a corresponding ferroelectric transition, clearly signaling a coupling between magnetic and electric properties.^{5,11} It was suggested that the lattice geometry causes an inherent magnetic frustration in the system, which is lifted by small shifts of the Mn^{3+} cations.^{8,9} This would lead to a canted antiferroelectric phase that would be strongly coupled to the magnetic structure, providing a hint for the strong magnetoelectric coupling in this system. If this scenario is correct, strong magnetic correlations are prone to be found above T_N .¹² We note that the complex crystal structure and the presence of distinct magnetic ions (Mn^{3+} , Mn^{4+} , and, in some cases, R^{3+}) require the use of microscopic ex-

perimental techniques for a detailed investigation of such correlations. In the present article, we tried to scrutinize the Mn–Mn spin correlations in the RMn_2O_5 ($R=Bi$, Eu , and Dy) single crystals from low-frequency phonon Raman scattering, complementing our previous work on the behavior of high-frequency phonons.¹³

The experimental details and a more detailed description of the Raman spectra of the studied compounds were described elsewhere.¹³ The analysis here is focused on the low-frequency phonons ($150\text{ cm}^{-1} < \omega < 450\text{ cm}^{-1}$), in which an anomalous behavior was detected for all studied crystals. Figure 1(a) shows a selected portion of the Raman spectra of $BiMn_2O_5$ for different T in a selected frequency range ($160\text{ cm}^{-1} < \omega < 230\text{ cm}^{-1}$). The behavior of the mode positions at 185 and 200 cm^{-1} is indicated by arrows as a guide for the eyes. In addition, Figs. 1(b) and 1(c) show the T dependence of other phonon frequencies at ~ 300 and 323 cm^{-1} for $BiMn_2O_5$. All these modes show conventional hardening down to $T^* \sim 60$ K. Below T^* , a clear change in behavior is observed, with a softening upon cooling.

Figure 2(a) shows the T dependence of the position of the most intense low-frequency Raman mode at 215 cm^{-1} for $R=Eu$. Below T^* , the mode shows an anomalous hardening in contrast to $R=Bi$ (Fig. 1). We emphasize that the hardening below T_N does not appear to be a conventional phenomenon in this case, since lattice contraction due to anharmonic

^{a)}Electronic mail: agarcia@ifi.unicamp.br

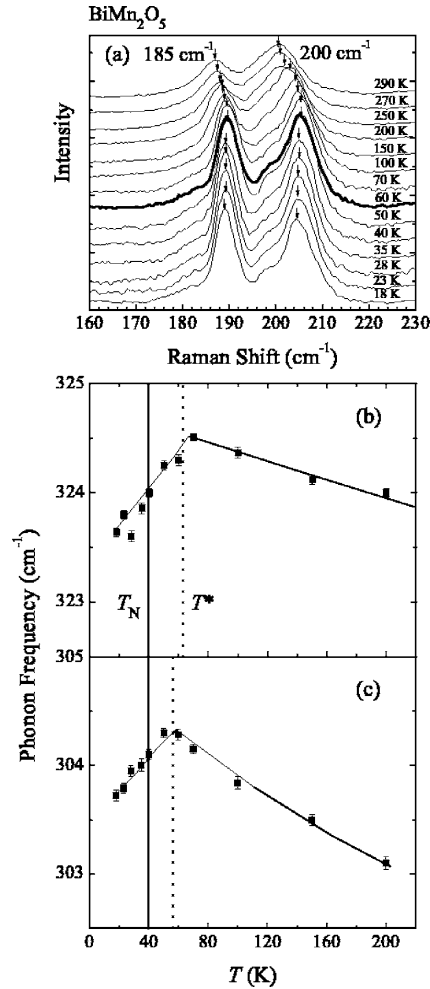


FIG. 1. (a) Selected portion of the Raman spectra of BiMn₂O₅ for various temperatures between 18 and 290 K. The mode positions are indicated by arrows as a guide for the eyes. [(b) and (c)] T dependence of the phonon mode at 300 and 323 cm⁻¹. The vertical solid line represents the antiferromagnetic transition temperature T_N , while the vertical dashed line indicates T^* , the temperature below which anomalous phonon behavior is observed.

effects is not expected to be significant in this T range (Debye temperature ~ 235 K).⁶ It is worth noting that the anomalous behaviors below T^* for $R=\text{Bi}$ and $R=\text{Eu}$ are different in sign, but similar in magnitude. The T dependence of the most pronounced low-frequency mode at 215 cm⁻¹ for $R=\text{Dy}$ is shown in Fig. 2(b). Here we observe the existence of two characteristic temperatures, $T^* \sim 65$ K and $\sim T_C = 39$ K, showing a steep hardening upon cooling between T^* and $\sim T_C$, and a softening below $\sim T_C$. The latter phenomenon may be a consequence of the Mn ionic displacements and/or lattice anomalies that occur at the ferroelectric transition temperature, T_C ,^{8,10} associated with the loss of inversion symmetry in the lattice.

It is relevant to mention that the behavior of the low-frequency phonons is not necessarily identical to the high-

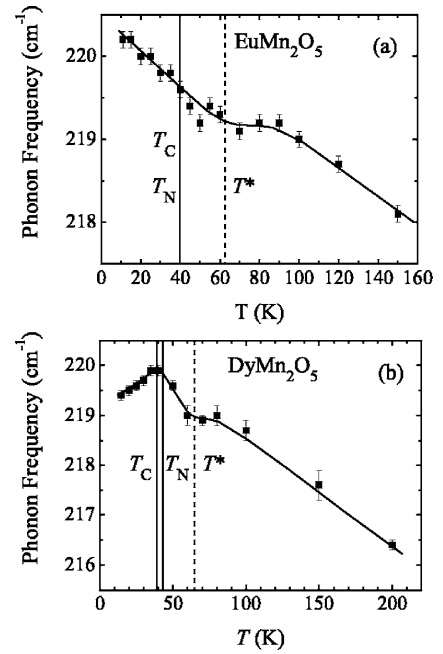


FIG. 2. [(a) and (b)] Variation with temperature of the position of the most pronounced Raman modes in EuMn₂O₅ and DyMn₂O₅. The vertical dashed line marks T^* , while the solid vertical lines represent the reported antiferromagnetic and ferroelectric ordering temperatures, T_N and T_C , respectively.

frequency ones, since the former involves oxygen vibrations modulating the Mn–O–Mn angles. In contrast, the high-frequency phonons are stretching vibrations modulating the Mn–O bond length. For instance, the low-frequency phonons of BiMn₂O₅ reported here soften below T_C , contrary to their higher-frequency phonons previously reported.¹³ A detailed discussion of such differences is difficult, since neither the static atomic displacements associated with the ferroelectric state nor the detailed normal modes of vibrations of this complicated structure are presently known.

The phonon anomalies described above are clearly observed below $T^* \sim 60\text{--}65$ K from all studied crystals, i.e., at T where no lattice anomaly or electronic phase transition has been reported. In addition, the anomalous feature between T_N and $|\Theta_{\text{cw}}|$ on the magnetic susceptibility curve for BiMn₂O₅ (see Ref. 13) suggests that the phonon shifts may be related to magnetism. A possible explanation of these observed anomalies at T^* appears to be due to spin-phonon coupling.^{13–15} Here, the magnetic order and/or correlations may couple to the phonon frequencies through a modulation of the superexchange integral associated with a modulation of the Mn–O–Mn bonding angle, while, in our previous work, such exchange integral was modulated by Mn–O stretching vibrations.¹⁵ According to the spin-phonon mechanism, the phonon frequency shift caused by this coupling is proportional to the spin pair correlation function $\phi = \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ and to the second derivative of the exchange integral with respect to the normal coordinate of the phonon, $\lambda = \partial^2 J_{ij} / \partial x^2$.^{14–16} The first term depends directly on the T -dependent magnetic

structure correlations, while the second term may vary strongly with structural parameters such as the Mn-O-Mn superexchange angle and it is generally assumed to be T independent. If anharmonic and/or structural contributions may be ignored or subtracted, the T dependence of a relevant phonon frequency is a direct estimate of ϕ .

In conventional magnetic systems ϕ is negligible in the paramagnetic phase, in contrast to magnetically frustrated ones. It can be understood as a manifestation of the presence of a highly correlated paramagnetic state typically formed above T_N .¹² From our results, we suggest a scenario of strong magnetic correlations at T significantly above T_N , in agreement with the hypothesis of inherent magnetic frustration caused by the lattice geometry in this family.^{8,9} In this scenario, we expect that some or all phonon frequencies undergo a deviation (hardening or softening) in the paramagnetic phase. It means that, for instance, if $\lambda\phi$ is negative for any phonon mode, this mode contributes to establish the magnetic coupling. Thus, the average potential energy and, consequently, the kinetic energy of the mode will be reduced. Therefore, the phonon mode will soften in the paramagnetic phase region, where the presence of strong magnetic correlations is expected.

An interesting feature of our results is the dependence of the phonon anomalies with the R ion in the temperature range of $T_C/T_N < T < T^*$ of the paramagnetic phase. While softenings are clearly observed for $R=\text{Bi}$ (see Fig. 1), anomalous hardenings are found for $R=\text{Eu}$ and $R=\text{Dy}$ (see Fig. 2). Based on the spin-phonon interpretation, the different signs of the Raman shifts below T^* could be due to the change in sign of $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$, at least for some Mn pairs. Thus, the paramagnetic correlations may be sensitive to the particular R ion. Moreover, it is observed here that the Raman spectra do not show any phonon anomaly in the range between T^* and $|\Theta_{\text{cw}}|$ for all studied crystals. A detailed discussion about this point was reported in Ref. 13.

In summary, we further evidence the existence of the characteristic temperature T^* for magnetic correlations by a detailed study of the behavior of low-frequency vibrations in the multiferroic series RMn_2O_5 ($R=\text{Bi}$, Eu , and Dy). All

studied low-frequency phonon modes present anomalous behavior below T^* , such as softening or hardening, suggesting that these phonon modes are coupled with the spin degrees of freedom in the paramagnetic phase, since no lattice anomaly or electronic phase transition has been reported at T^* . The sign and magnitude of the phonon shifts in the paramagnetic phase are different for each R ion, confirming an evolution of the paramagnetic correlations with R . Such observations, together with the large frustration ratio ($|\Theta_{\text{cw}}|/T_N=6.3$) obtained for $R=\text{Bi}$,¹³ support the magnetic frustration in this system, presumably caused by its complex lattice geometry.

The support by CNPq and Fapesp, Brazil, NSF No. DMR-0102235, USA, Russian Foundation for Basic Research, Presidium of RAS, and Division of Physics of RAS are acknowledged.

¹J. Wang, *Science* **299**, 1719 (2003).

²N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, *Nature (London)* **429**, 392 (2004).

³J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8515 (1997).

⁴I. Kogomiya, K. Kohn, and T. Uchiyama, *Ferroelectrics* **280**, 297 (2002).

⁵N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107207 (2004).

⁶A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, *Phys. Rev. B* **65**, 144423 (2002).

⁷E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, and A. V. Babinskii, *JETP* **85**, 156 (1997).

⁸L. C. Chapon, G. R. Blake, M. J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P. G. Radaelli, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177402 (2004).

⁹G. P. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W. Cheong, and J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. Rev. B* **71**, 214402 (2005).

¹⁰V. Polyakov, V. Plakhty, M. Bonnet, P. Burlet, L.-P. Regnault, S. Gavrilov, I. Zbolkalo, and O. Smirnov, *Physica B* **297**, 208 (2001).

¹¹D. Higashiyama, S. Miyasaka, N. Kida, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 174405 (2004).

¹²A. P. Ramirez, *Handbook of Magnetic Materials* (Elsevier, New York, 2001), Vol. 13, pp. 423–520.

¹³A. F. García-Flores *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 104411 (2006).

¹⁴W. Baltensperger and J. S. Helman, *Helv. Phys. Acta* **41**, 668 (1968).

¹⁵E. Granado *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5385 (2001).

¹⁶A. B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff II, S-W. Cheong, and H. D. Drew, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137202 (2004).

Search for spin-lattice coupling mediated by itinerant electrons: a synchrotron x-ray diffraction and Raman scattering study of GdAl_3

A. F. García-Flores,¹ A. Malachias,² E. Granado,^{1,2,*} and Z. Fisk³

¹*Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

³*Department of Physics, University of California at Davis, Davis, California 95616*

The coupling among the spin degree of freedom and the atomic displacements in intermetallic GdAl_3 were investigated by means of synchrotron x-ray diffraction and polarized Raman scattering. In this compound the Gd $4f^7$ shell is spherical, and the spin-lattice coupling provides a fingerprint of the exchange mechanism and degree of magnetic correlations. X-ray diffraction shows non-resonant symmetry-forbidden charge Bragg peaks below the long-range magnetic ordering temperature $T_N = 18$ K, revealing a symmetry-lowering crystal lattice transition associated with Gd displacements, consistent with a Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) mechanism for the magnetic coupling. Raman scattering in fresh broken surfaces shows phonons with conventional frequency behavior, while naturally grown and polished surfaces present frequency anomalies below $T^* \sim 50$ K. Such anomalies are possibly due to a modulation of the magnetic energy by the lattice vibrations in a strongly spin-correlated paramagnetic phase. Such interpretation implies that the spin-phonon coupling in metals may depend on the surface conditions. A fully spin-correlated state immediately above T_N is inferred from our results in this frustrated system.

PACS numbers: 78.30.Er, 61.10.Nz, 75.50.Ee, 63.20.Ls

I. INTRODUCTION

The coupling between the lattice and spin degrees of freedom leads to interesting phenomena in condensed matter, such as the colossal magnetoresistance in manganese perovskites,¹ multiferroic behavior in oxides such as RMn_2O_5 and RMnO_3 (R = heavy rare-earth),² and the colossal magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$,³ among other examples. The most common mechanisms for spin-lattice coupling are due to interactions between the in-site spin and orbital degrees of freedom, and then between the atomic orbitals and the crystal lattice, leading, for example, to magnetostriction, and to the complex spin and orbital patterns in some manganites and other transition-metal oxides. On the other hand, a more direct spin-lattice interaction occurs due to the dependence of the exchange energy on the atomic positions, leading to the so-called exchange striction effect.

To probe the static first-order spin-lattice coupling in crystalline materials, diffraction techniques are becoming increasingly powerful due to the availability of synchrotron x-ray sources, and can detect minute lattice deformations below the spin ordering temperature.⁴ However, the spin-lattice coupling can also occur in second order of the atomic displacements, leading to a dynamical effect. This can be probed by the spin-phonon coupling, manifested as an anomalous change in phonon energies with temperature, and accessed by either Raman scattering or infrared spectroscopies. Such effect can directly reveal the nearest-neighbor spin correlation $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ and may also provide information on the microscopic mechanism of magnetic coupling.^{5–15} Detailed investigations using the spin-phonon coupling have been focused on transition-metal systems, in which the magnetic interactions are believed to be due to $d-p-d$ superexchange

interactions in most cases. These interactions are short-ranged and extremely sensitive to atomic displacements of the intervening non-magnetic ions.^{5–14} On the other hand, in many metallic systems the magnetic interactions are commonly mediated by the conduction electrons via the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) exchange mechanism.¹⁶ In this case, the coupling between RKKY interactions and the crystal lattice is arguably weak, and is frequently masked by stronger magnetostriction effects ultimately driven by the spin-orbit interaction.

The title compound (see Fig. 1(a)) is a particularly simple material with Gd^{3+} ions in the $^8\text{S}_{7/2}$ ground state having no significant influence of crystal field, single ion anisotropies, or the Kondo effect.¹⁷ In fact, the magnetic moment of a Gd ion has only a spin component. In addition, GdAl_3 is of interest because it is one of the end-points of the system $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3$, which shows an interplay of spin-glass and heavy fermion properties.^{18,19} Previous studies showed that GdAl_3 presents antiferromagnetic (AFM) ordering at $T_N \sim 18$ K, which is surprisingly low compared with the value of $\theta_{CW} \sim -90$ K.^{20,21} The large ratio of $|\theta_{CW}|/T_N \sim 4.9$ is a good indicator of frustrated magnetic interactions, which has been also supported by electron paramagnetic resonance (EPR) measurements.²⁰ In this report, we present an anomalous synchrotron x-ray diffraction and Raman scattering study of the first- and second-order spin-lattice coupling in GdAl_3 . Subtle but fundamentally important effects providing information on the microscopic nature of the magnetism in this compound are described.

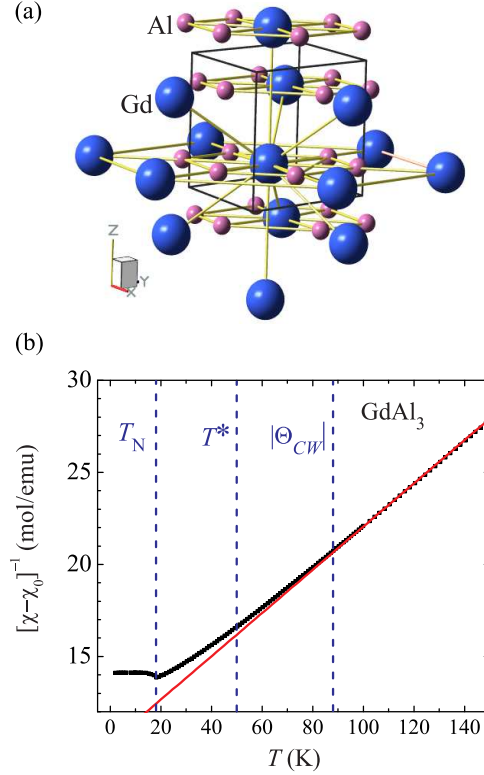


FIG. 1: (Color online) (a) Representation of the crystal structure of hexagonal GdAl₃. (b) Inverse magnetic susceptibility $[\chi(T) - \chi_0]^{-1}$ as a function of temperature. The solid line represents an extrapolation of the Curie-Weiss behavior that matches the data between 300 and 790 K (not shown). The vertical dashed lines mark the Néel temperature (T_N), the temperature below which anomalous Raman shifts were observed (T^*), and the modulus of the Curie-Weiss temperature ($|\Theta_{CW}|$).

II. EXPERIMENTAL DETAILS

A. Sample growth and surface preparation

All single crystals used in the experiments were grown in the same batch from an aluminium melt, as described elsewhere,²⁰ and are in the form of bars with the long axis parallel to the z direction (typical dimensions: $1 \times 1 \times 3$ mm³). For the x-ray diffraction experiment, an xz surface with dimensions 1×3 mm² was finely polished with alumina powder, yielding a shiny surface with a rocking width of 0.05 full width at half maximum. It was then kept under ambient atmosphere for a few weeks prior

to the measurement, with no detectable change in the mosaic width during this period. Unpolished surfaces presented much larger rocking widths, and were not employed in our synchrotron x-ray measurements. For the Raman experiments, five crystals were used: For sample named GA1, the same polished xz surface used in x-ray diffraction was employed. This surface was exposed to ambient atmosphere for a few months between the x-ray diffraction and Raman measurements. For the samples named GA2 and GA3, naturally grown xy and xz surfaces were used after being exposed to ambient atmosphere for several months between growth and experiment. The measurements in GA2 were performed a few months before those in GA3. Finally, for samples GA4 and GA5, fresh broken xy surfaces were employed, and were kept under vacuum for several hours between the crystal breaking and the Raman measurements. Therefore, the fresh surfaces of samples GA4 and GA5 should represent, most reliably, the bulk behavior of GdAl₃ in our Raman measurements.

B. Raman scattering

The Raman scattering spectra were excited with the 514.5 nm laser line from an argon-ion (Ar⁺) laser, with a power of ~ 5 mW. The incident light was focused in a spot of $\sim 100 \mu\text{m}$ diameter. The scattered light was analyzed by a triple 1800 mm⁻¹ grating monochromator system in the subtractive mode equipped with a N₂-cooled CCD detector. Scattering geometries for the Raman spectra listed in the text and figures follow the usual Porto's notation $A(BC)D$.²² The measurements as a function of temperature were carried out by mounting the samples on a cold finger of a closed-cycle He refrigerator. All measurements were made in a near-backscattering configuration.

C. Synchrotron x-ray diffraction

The x-ray diffraction measurements were performed on the XRD2 beamline, placed after a dipolar source at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brazil. The sample was mounted on the cold finger of a commercial closed-cycle He cryostat with a cylindrical Be window. The cryostat was fixed into the Eulerian cradle of a commercial 4+2 circle diffractometer, appropriate for single crystal x-ray diffraction studies. The energy of the incident photons was selected by a double-bounce Si(111) monochromator, with water-refrigeration in the first crystal, while the second crystal was bent for sagittal focusing. The beam was vertically focused by a bent Rh-coated mirror placed before the monochromator, which also provided filtering of high-energy photons (third and higher order harmonics). A vertically focused beam was used in our measurements, delivering, at 7.928 keV, a flux of $6 \cdot 10^{10}$ photons/s at 200 mA in a spot of ~ 0.6

TABLE I: Factor group analysis of the GdAl₃ crystal structure (space group P6₃/mmc) and the experimentally observed phonon modes (in cm⁻¹)

Atoms	Wyckoff notation	site symmetry	Irreducible representation
Gd	2c	D _{3h} ¹	A _{2u} +B _{1g} +E _{1u} +E _{2g}
Al	6h	C _{2v} ¹	A _{1g} +A _{2g} +A _{2u} +B _{1g} +B _{1u} +B _{2u} +E _{1g} +2E _{1u} +2E _{2g} +E _{2u}
Total			A _{1g} +A _{2g} +2A _{2u} +2B _{1g} +B _{1u} +B _{2u} +E _{1g} +3E _{1u} +3E _{2g} +E _{2u}
Modes classifications:			
			$\Gamma_{Raman} = A_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g}$
			$\Gamma_{IR} = A_{2u} + 2E_{1u}$
			$\Gamma_{acoustic} = A_{2u} + E_{1u}$
			$\Gamma_{silent} = A_{2g} + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + E_{2u}$
Observed phonon modes:			
(300 K)			
A _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	
292	83	100	
		198	
		270	

mm (vertical) x 2.0 mm (horizontal) at the sample, with an energy resolution of ~ 5 eV. Our experiments were performed in the vertical scattering plane, i.e., perpendicular to the linear polarization of the incident photons. A solid state detector was used. Reciprocal-space searches for either magnetic or structural forbidden Bragg peaks were performed with the energy set to 7928 eV, very close to the Gd *L*_{II} edge observed in this compound. A strong enhancement of the magnetic signal is expected for this x-ray energy.^{23,24}

III. EXPERIMENTAL RESULTS AND ANALYSIS

A. Magnetic Susceptibility

dc-magnetic susceptibility measurements [$\chi(T)$] were made under a magnetic field of 1 T between 2 K and 790 K using a commercial superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. A fit of the experimental $\chi(T)$ curve in the range 300 K < T < 790 K to the expression $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta_{CW})$ (not shown) yields $C=8.52(2)$ emu.K/mol(Gd) and $\Theta_{CW}=-88(1)$ K. In addition, from the observed paramagnetic Curie constant C , an effective moment of 8.3 μ_B /Gd is obtained, which is in good agreement with the expected value for Gd³⁺ ions (7.94 μ_B).²⁵ Figure 1(b) shows the temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility [$(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$]. The antiferromagnetic ordering temperature, $T_N = 18$ K, is in good agreement with reported values.^{20,21} Also, an extrapolation of the Curie-Weiss paramagnetic behavior is displayed. It can be noted that $(\chi(T) - \chi_0)^{-1}$ starts to deviate significantly from the Curie-Weiss behavior at temperature of the order of $|\Theta_{CW}|$, due to spin correlation effects.

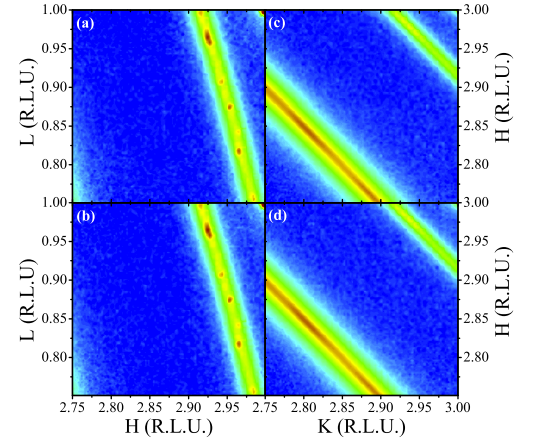


FIG. 2: (Color online) X-ray reciprocal space maps at the vicinity of the (331) reflection. (a) *hl* map at 25 K; (b) *hl* map at 13 K; (c) *hk*-map at 25 K; and (d) *hk*-map at 13 K. The color intensity scale is linear. The weak observed streaks are associated to extended crystalline defects.

B. X-ray diffraction

At room temperature, GdAl₃ shows the hexagonal Ni₃Sn-type crystal structure with space group P6₃/mmc (D_{6h}⁴).^{26,27} The observed lattice parameters are $a = 6.326(1)$ and $c = 4.592(2)$ Å, consistent with a previous report.²⁸ Figure 1(a) shows a view of the crystallographic

TABLE II: Summary of 1-D reciprocal space scans performed in this work at 13 K and 25 K. Measurements span from initial reciprocal space positions shown in the second column to the positions of the third column.

Type of scan	Initial (h, k, l)	Final (h, k, l)
h -scan	(2 0 0)	(3 0 0)
	(1 2 0)	(2 2 0)
	(2 3 1)	(3 3 1)
k -scan	(2 1 0)	(2 2 0)
	(3 0 0)	(3 1 0)
	(3 2 1)	(3 3 1)
l -scan	(3 0 0)	(3 0 1)
	(2 2 0)	(2 2 1)
	(2 2 1)	(2 2 2)
	(3 2 0)	(3 2 1)
	(3 3 $\frac{1}{2}$)	(3 3 $\frac{1}{2}$)
Mixed-scan	(1 1 0)	(2 2 0)
	(2 2 1)	(3 3 1)
	(3 0 0)	(3 1 1)
	(2 2 2)	(3 3 1)

structure of hexagonal GdAl_3 . Concerning the distances between magnetic atoms, each Gd atom has six neighboring Gd atoms in consecutive planes along the c -axis (3 above and 3 below) at a distance of 4.3 Å, two other Gd atoms in the next plane along the c -axis at a distance of 4.6 Å, and six Gd atoms within the same plane at a distance of 6.3 Å. The (hhl) Bragg reflections with odd h and l are forbidden for charge scattering, being therefore suitable for investigations on the possible symmetry lowering at magnetostructural phase transitions. Alternatively, an antiferromagnetic spin structure with propagation vector $\vec{\tau} = (0, 0, 0)$ would also yield a resonant Bragg peak in this position. For the experimental setup, sample orientation, and x-ray energies employed in our measurements, the only reflection belonging to this family that could be accessed was the (331). A systematic search for symmetry-forbidden Bragg peaks in reciprocal space was performed at 14 K and 25 K. Since GdAl_3 orders antiferromagnetically at $T_N = 18$ K (see above), any intensity increase on cooling might indicate a possible magnetic or symmetry-lowering charge diffraction effect. Table II summarizes the reciprocal space scans that were performed in this work. Except at the (331) position (see below), no extra scattering was found for $T < 18$ K in these measurements. Additionally, two-dimensional hk and hl maps were measured (see Fig. 2), revealing an intricate T -independent scattering from extended crystalline defects (see, e.g. ref.²⁹) that may have masked weak magnetic contributions to the x-ray diffraction. At this point, it is not possible to establish whether such de-

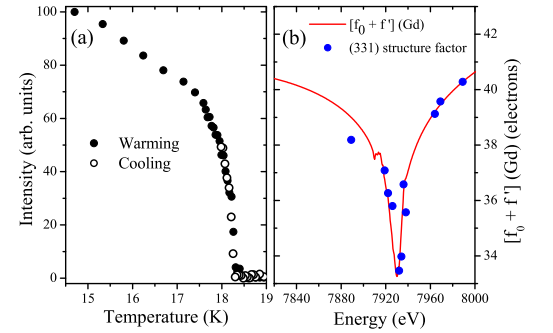


FIG. 3: (a) T -dependence of the (331) Bragg peak intensity, taken on warming and cooling. (b) E -dependence of the (331) structure factor, obtained by the square root of the integrated intensity and normalized by an arbitrary factor. The solid line in (b) is the Gd atomic scattering factor $f_0 + f'(E)$, obtained from absorption measurements (see text). In (a) and (b), the spurious and E -dependent multiple-beam diffraction intensity was subtracted.

fects are bulk-representative or induced by the polishing procedure in GdAl_3 .

Figure 3(a) shows the T -dependence of the signal at the (331) symmetry-forbidden Bragg position at the Gd

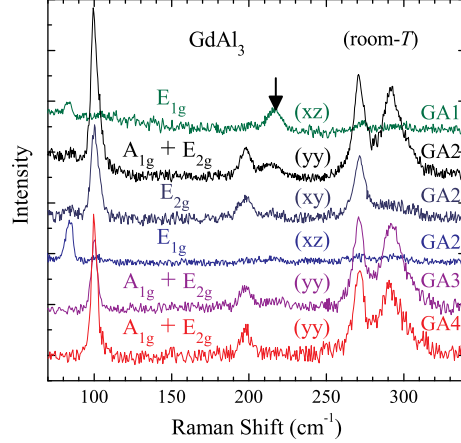


FIG. 4: (Color online) Room temperature polarized Raman scattering spectra in polished (GA1), natural (GA2 and GA3), and fresh broken (GA4) faces of GdAl_3 single crystals at selected polarizations.

L_{II} -edge. We should mention that, even at high temperatures, a significant signal at this position was observed, which was strongly dependent on the azimuthal angle (not shown). Such an extra, T -independent signal is due to spurious multiple beam diffraction, and was subtracted from the T -dependent data. In addition to this extrinsic contribution, an intrinsic intensity in the (331) reflection was observed below T_N . The origin of this signal was investigated. Figure 3(b) shows the experimental structure factor of the (331) reflection at several energies from 7.88 keV and 7.98 keV (symbols). To remove the spurious contribution of the E -dependent multiple beam reflection, the signal of 25 K was subtracted from the one at 15 K at each energy. The resulting curve clearly displays a minimum at the Gd L_{II} -edge. A comparison of this result with the Gd charge scattering factor $f_0 + f'(E)$ (Gd) is given in Fig. 3(b) (solid line). To obtain the anomalous Gd dispersion correction f' in this compound, x-ray absorption measurements close to the Gd L_{II} -edge were performed in a 35 μm thick GdAl_3 membrane, using a grinded sample. Since the anomalous absorption correction f'' is proportional to this measurement, the resulting renormalized spectra can be used to replace tabulated values of f'' close to the edge. The dispersion correction f' of the atomic scattering factor is then directly obtained from the measured f'' via Kramers-Kronig relations.³⁰ A good agreement between the E -dependence of the (331) reflection and $f_0 + f'(E)$ (Gd) is observed.

C. Raman Scattering

Based on the hexagonal crystal structure and using the method of factor group analysis,³¹ the distribution of the degrees of freedom in terms of the irreducible representations of the D_{6h} factor group was calculated and are shown in Table I. According to the character table of the D_{6h} point group, 5 Raman-active phonon modes ($\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g}$) are expected. Figure 4 shows polarized Raman spectra of GdAl_3 for GA1-GA4 surfaces, (see Section II.A) in selected scattering geometries at room temperature. The five phonon modes expected were clearly observed, according to the following symmetry assignment: E_{1g} mode at 83 cm^{-1} ; A_{1g} mode at 292 cm^{-1} ; and E_{2g} modes at 100, 198, and 270 cm^{-1} , which are summarized in Table I. Figure 4 also shows an extra peak at 216 cm^{-1} with unidentified symmetry (indicated by an arrow). This mode is observed with enhanced intensity for the polished xz surface of GA1, and is not seen in the fresh broken xy surfaces of GA4 and GA5. Thus, it appears to be a Raman-forbidden phonon, which are observed due to crystalline imperfections possibly enhanced by polishment procedure. In this context, we should mention that the Raman-active phonons are slightly narrower for GA4 and GA5 with respect to all other surfaces, confirming the better structural quality of this surface. On the other hand, the phonons are still fairly narrow for all surfaces, indicating that the degree of structural disorder in the polished or naturally grown surfaces is not excessively large.

Figures 5(a-f) show the T -dependence of the frequencies of the observed modes for surfaces GA1-GA3. The solid lines in the figures give the expected conventional behavior using the expression reported by Balkanski *et al.*³² For these samples, clear frequency anomalies take place below $T^* \sim 50$ K for the modes at 102, 276, and 298 cm^{-1} . Also, the sign and magnitude of the anomalies are surface-dependent (see Figs 5(b), (e), and (f)). The Raman-forbidden peak at ~ 220 cm^{-1} also show anomalous behavior below T^* (see Fig. 5(d)). Figures 6(a-d) show the frequency behavior for the observed modes in the GA4 and GA5 fresh bulk samples. In opposition to what has been observed for GA1-GA3, no clear frequency anomaly could be detected at T^* , within our sensitivity. No change in the phonon behavior was observed at the long-range magnetic ordering temperature, $T_N = 18$ K, for any of the studied surfaces. Besides, the T -dependence of all phonon linewidths (not shown) did not reveal any anomaly at T^* for any of the surfaces.

IV. DISCUSSION

Despite the extensive search for resonant magnetic Bragg peaks performed throughout the reciprocal space, no magnetic contribution to the x-ray intensities was observed below $T_N = 18$ K. Possible reasons are: (i) the propagation vector $\vec{\tau}$ of the magnetic structure was not

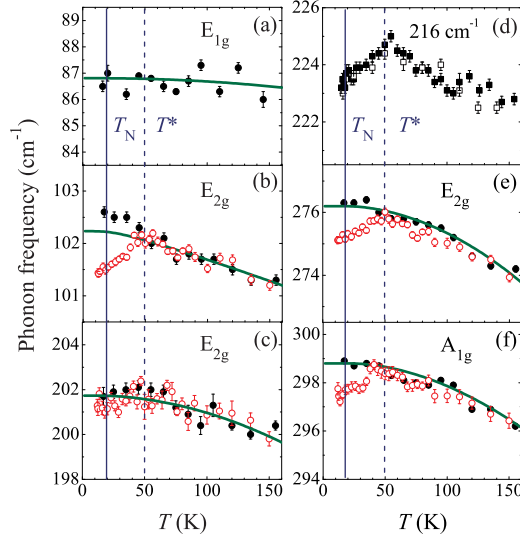


FIG. 5: (Color online) (a)-(c), (e), (f): T -dependency of the frequencies of the observed Raman peaks for samples GA1 ($\square$), GA2($\circ$), and GA3 ($\bullet$). (E_{1g} : xz polarization; E_{2g} , A_{1g} : yy polarization). (d) T -dependency of two different measurements for the mode at $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ in GA1, using xz polarization. The solid vertical lines represent the antiferromagnetic transition temperature, T_N , while the dashed line indicates T^* , the temperature below which anomalous phonon behavior is observed. The curves displayed in solid lines give the fit to a conventional behavior.³²

covered by the 1-D and 2-D searches in the reciprocal space described in Table II and Fig. 2; (ii) a relatively weak resonance for magnetic x-ray diffraction takes place in this compound, and the magnetic intensities became too weak to be observed within our sensitivity; (iii) the strong and intricate scattering from extended crystalline defects (see Fig. 2) may mask the intrinsic magnetic scattering; or (iv) the antiferromagnetic structure might have a propagation vector $\vec{\tau} = (0, 0, 0)$, and therefore the magnetic Bragg peak positions would coincide with the charge Bragg peaks. Concerning the last possibility, we note that, due to multiple scattering and to the simultaneous symmetry-lowering transition below T_N (see below), even the (331) and presumably other symmetry-forbidden reflections show non-negligible intensities due to charge scattering, perhaps overwhelming the presumed magnetic contribution. Therefore, neutron diffraction could be the most suitable technique in this case to resolve the magnetic structure of GdAl_3 , despite the inconveniently high neutron absorption cross section for Gd ions without isotopic purification.

Even considering the non-magnetic origin of the observed (331) reflection, it reveals interesting physics for

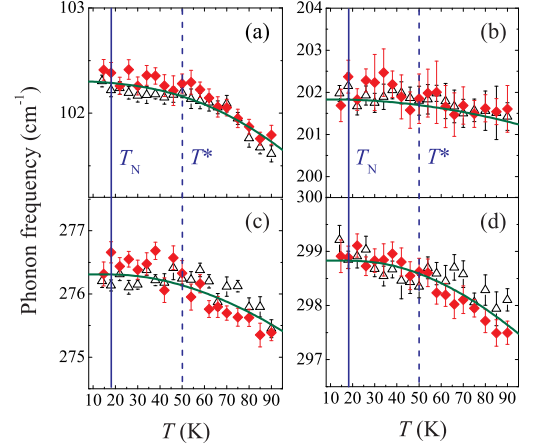


FIG. 6: (Color online) T -dependency of the frequencies of the observed Raman peaks for the fresh-bulk samples GA4 (open symbols) and GA5 (filled symbols).

GdAl_3 . The scaling between the E -dependence of the structure factor of this reflection and $[f_0 + f'(E)]$ (Gd) (see Fig. 3(b)) indicates that this scattering arises entirely from the Gd charge sector, and therefore reflects a symmetry lowering associated with Gd displacements. That result indicates a static spin-lattice coupling due to an exchange striction effect. The reduced symmetry appears to be a manifestation of the frustrated magnetism of this compound, since the Gd atomic displacements may in principle enhance the fulfilled magnetic interactions and weaken the frustrated ones, such as observed in other magnetically frustrated materials.^{33,34}

Note that as Gd $4f^7$ is a half-filled and therefore spherically symmetrical shell with $L = 0$, the spin-lattice coupling in GdAl_3 is not associated with magnetostriction or any other effect arising from the orbital degree of freedom. Thus, this coupling must arise entirely from the dependence of the exchange energy with the atomic positions (exchange striction). The exchange coupling in GdAl_3 is arguably due to the RKKY mechanism, i.e., the Gd localized spins are coupled by the conduction electrons. For an isotropic metal with spherical Fermi surface, the RKKY exchange coefficient, J_{ij} , is proportional to $F(2k_F|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)$, where $F(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$, k_F is the magnitude of the Fermi wavevector, and $\vec{R}_i$ is the position of the i^{th} magnetic ion.¹⁶ Thus, the magnetic energy depends explicitly on the positions of the magnetic ions, and not of the intervening ions. This position-dependence is much smoother than for direct exchange of superexchange mechanisms, therefore the spin-lattice coupling is expected to be weaker than in insulators. We should mention that there is an additional,

implicit, dependence of the magnetic energy on displacements of both magnetic and non-magnetic ions in the RKKY hamiltonian, arising from the Fermi wavevector. Such dependence is not expected to be significant for good metals, but may be important for materials with low density of charge carriers.

Thus, only Gd displacements are expected to contribute to the spin-lattice coupling in intermetallic GdAl₃. In fact, concerning the static spin-lattice coupling revealed in the synchrotron x-ray diffraction data, the evidence shown in Fig. 3(b) and discussed above indicates that the symmetry reduction below T_N is purely associated with Gd displacements, consistent with our expectations.

Our Raman results, taken in several surfaces, consistently point to a characteristic temperature $T^* \sim 50$ K, separating two quite different regimes. Above T^* , the phonon frequency as a function of temperature is essentially surface-independent (see Fig. 5), in clear contrast with the behavior below T^* . Fresh broken GA4 and GA5 did not present clear frequency anomalies at T^* , while the old surfaces GA1-GA3, subjected to some possible lattice defects, reveal anomalies in some of the phonon frequencies below $\sim T^*$. This observation points to an extrinsic effect. On the other hand, our polarization analysis showed that most of the observed modes, with the possible exception of the one at 216 cm^{-1} , are associated with the GdAl₃ crystal structure. Therefore, frequency anomalies should be a consequence of a cooperative phenomenon occurring within this structure, even for possibly defective surfaces such as GA1-GA3. Thus, we suggest that the phonon anomalies at T^* are reflecting the change of an intrinsic property of GdAl₃, where the role of the possible defects in GA1-GA3 would be to enhance or create a mechanism to couple the optical phonons to the intrinsic effect occurring below T^* , and not to create the effect itself. It is therefore valid to search for bulk physical properties of GdAl₃ with significant changes below ~ 50 K. In fact, it corresponds to the temperature below which the g -value obtained by EPR departs from 2.00, and its linewidth starts to increase most rapidly.²⁰ These are indications of strong short-range spin correlations below T^* , ascribed to magnetic frustration in this compound. Weaker spin correlations have been found up to $\theta_{CW} \sim -90$ K, as seen in Fig. 1(b) and reported in Refs.^{20,21}).

On the basis of the above, it is reasonable to ascribe the phonon anomalies at T^* to a spin-phonon coupling. In fact, similar anomalies in the paramagnetic phase due to this mechanism have been previously observed in other

magnetically frustrated materials, such as ZnCr₂O₄¹⁵ and RMn₂O₅.¹¹ However, the spin-phonon coupling arguably observed here is presumably enhanced by the possible presence of defects at the vicinity of polished and/or old surfaces of GdAl₃. In fact, such defects may promote charge localization in the near-surface region, potentially incrementing the dependence of the Fermi wavevector k_F on small displacements of Gd and Al ions. This might enhance the spin-phonon coupling in the RKKY hamiltonian, which would depend on the specific surface conditions, explaining our Raman data.

On the basis of the above interpretation for our Raman results, it is interesting to note that no phonon anomaly was observed at $T_N = 18$ K for any of the studied surfaces, signaling that the short-range spin correlation function remains nearly unchanged at the long-range magnetic ordering temperature. This may be a consequence of the fairly large frustration ratio $|\theta_{CW}|/T_N \sim 4.9$, leading to a fully spin-correlated state for $T_N < T \ll \theta_{CW}$.

V. CONCLUSIONS

In summary, we investigated the static first-order and dynamical second-order spin-lattice coupling in the frustrated intermetallic compound GdAl₃ by means of synchrotron x-ray diffraction and Raman spectroscopy, respectively. A lattice symmetry reduction, associated with Gd ions alone, was observed below $T_N = 18$ K, in accordance with expectations for the RKKY hamiltonian. Also, frequency anomalies in some of the Raman phonon modes were observed in old and/or polished surfaces below $T^* \sim 50$ K, which was ascribed to an enhancement of the spin-phonon coupling mechanism due to the presence of defects. This interpretation of our Raman results leads to the conclusion that a fully spin-correlated state without long-range order takes place immediately above T_N . Our observations may stimulate systematic investigations of the weak but fundamentally interesting spin-lattice coupling in metallic systems.

Acknowledgments

We are indebted to S. B. Oseroff for helpful discussions. This work was supported by Fapesp and CNPq, Brazil, and NSF-DMR-0600742, USA. LNLS is acknowledged for beamtime.

* Electronic address: egranado@ifi.unicamp.br

¹ T.A. Kaplan (ed.) and S.D. Mahanti (ed.), *Physics of Magnetites*, Springer, 1999.

² see, for example, S-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Materials* **6**, 13 (2007) and references therein.

³ A. De Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, L.M. Da Silva, F.C.G. Gandra, A.O Dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. Von Ranke, and N.A. De Oliveira, *Nature Materials* **5**, 802 (2006).

⁴ C. Azimonte, J.C. Cezar, E. Granado, Q. Huang, J.W.

- Lynn, J.C.P. Campoy, J. Gopalakrishnan, and K. Ramesha, Phys. Rev. Lett. **98**, 017204 (2007).
- ⁵ W. Baltensperger and J.S. Helman, Helv. Phys. Acta **41**, 668 (1968).
 - ⁶ E. Granado, A. García, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R.D. Snchez, A. Caneiro, and S.B. Oseroff, Phys. Rev. B **60**, 11879 (1999).
 - ⁷ E. Granado, P.G. Pagliuso, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, M.A. Subramanian, S.-W. Cheong, and S.B. Oseroff, Phys. Rev. B **60**, 6513 (1999).
 - ⁸ E. Granado, N.O. Moreno, H. Martinho, A. García, J.A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J.J. Neumeier, and S.B. Oseroff, Phys. Rev. Lett. **86**, 5385 (2001).
 - ⁹ A.B. Souchkov, J.R. Simpson, M. Quijada, H. Ishibashi, N. Hur, J.S. Ahn, S.W. Cheong, A.J. Millis, and H.D. Drew, Phys. Rev. Lett. **91**, 027203 (2003).
 - ¹⁰ T. Rudolf, K. Pucher, F. Mayr, D. Samusi, V. Tsurkan, R. Tidecks, J. Deisenhofer, and A. Loidl, Phys. Rev. B **72**, 014450 (2005).
 - ¹¹ A.F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, R.R. Urbano, C. Rettori, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina, S.B. Oseroff, S. Park, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **73**, 104411 (2006).
 - ¹² C.J. Fennie and K.M. Rabe, Phys. Rev. Lett. **96**, 205505 (2006).
 - ¹³ J. Laverdière, S. Jandl, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, V.G. Ivanov, and M.N. Iliev, Phys. Rev. B **73**, 214301 (2006).
 - ¹⁴ J. Hemberger, T. Rudolf, H.-A. Krug von Nidda, F. Mayr, A. Pimenov, V. Tsurkan, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **97**, 087204 (2006).
 - ¹⁵ A.B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff II, S.W. Cheong, and H.D. Drew, Phys. Rev. Lett. **94**, 137202 (2005).
 - ¹⁶ M.A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954); T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. **16**, 45 (1956); K. Yosida, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
 - ¹⁷ J.A. Chilton and B.R. Coles, J. Alloys Compounds **183**, 385 (1992).
 - ¹⁸ A.S. Edelstein, R.L. Holtz, D.J. Gillespie, M. Rubinstein, J. Tyson, R.A. Fisher and Norman E. Phillips, Phys. Rev. B **37**, 7877 (1988).
 - ¹⁹ A.S. Edelstein, R.L. Holtz, D.J. Gillespie, R.A. Fisher, and N.E. Phillips, J. Magn. Mag. Mater., **63**, 335 (1987).
 - ²⁰ B.R. Coles, S. Oseroff, and Z. Fisk, J. Phys. F: Met. Phys. **17**, L169 (1987).
 - ²¹ K.H.J. Buschow and J.F. Fast, Phys. Stat. Sol. **16**, 467 (1966).
 - ²² S.P.S. Porto and J.F. Scott, Phys. Rev. B **157**, 716 (1967).
 - ²³ E. Granado, P.G. Pagliuso, C. Giles, R. Lora-Serrano, F. Yokaichiya, and J.L. Sarrao, Phys. Rev. B **69**, 144411 (2004).
 - ²⁴ E. Granado, B. Uchoa, A. Malachias, R. Lora-Serrano, P.G. Pagliuso, and H. Westfahl Jr., Phys. Rev. B **74**, 214428 (2006).
 - ²⁵ N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, in *Solid State Physics* (Thomson Learning, 1976).
 - ²⁶ J.H.N. van Vucht and K.H.J. Buschow, J. Less-Common Metals **10**, 98 (1965).
 - ²⁷ Marina A. Zhuravleva, K. Kasthuri Rangan, Melissa Lane, Paul Brazis, C.R. Kannewurf, and Mercouri G. Kanatzidis, J. Alloys Comp. **316**, 137 (2001).
 - ²⁸ E.E. Havinga, J. Less-Common Metals **41**(2), 241 (1975).
 - ²⁹ K. Nordlund, J. Appl. Phys. **91**, 2978 (2002); K. Nordlund, T.H. Metzger, A. Malachias, L. Capello, P. Calvo, A. Claverie, and F. Cristiano, J. Appl. Phys. **98**, 073529 (2005).
 - ³⁰ Y. Waseda, in *Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization*, Springer (2002).
 - ³¹ D.L. Rousseau, R.P. Bauman, and S.P.S. Porto, J. Paman Spectrosc. **10**, 253 (1981).
 - ³² M. Balkanski, R.F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
 - ³³ A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, and P.W. Stephens, J. Sol. State Chem. **179**(4), 1136 (2006).
 - ³⁴ G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, and J. Rodriguez-Carvajal, Phys. Rev. B **71**, 214402 (2005).

Bibliografia

- [1] T.A. Kaplan (ed.) and S.D. Mahanti (ed.), Physics. of Manganites, Springer, 1999.
- [2] N. Iwata and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3318 (1965).
- [3] A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, L.M. da Silva, F.C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke, and N.A. de Pliveira, Nat. Mat. **5**, 802 (2006).
- [4] W. Baltensperger and J.S. Helman, Helv. Phys. Acta **41**, 668 (1968).
- [5] E. Granado, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado , R.D. Sanchez, A. Caneiro, and S.B. Oseroff, Phys. Rev. B **60**, 11879 (1999).
- [6] E. Granado, P.G. Pagliuso, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, M.A. Subramanian, S.-W. Cheong, and S.B. Oseroff, Phys. Rev. B **60**, 6513 (1999).
- [7] E. Granado, N.O. Moreno, H. Martinho, A. García, J.A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J.J. Neumeier, and S.B. Oseroff, Phys. Rev. Lett. **86**, 5385 (2001).
- [8] A.B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff II, S.W. Cheong, and H.D. Drew, Phys. Rev. Lett. **94**, 137202 (2005).

-
- [9] A.B. Souchkov, J.R. Simpson, M. Quijada, H. Ishibashi, N. Hur, J.S. Ahn, S.W. Cheong, A.J. Millis, H.D. Drew, Phys. Rev. Lett. **91**(2), 027203 (2003).
- [10] T. Rudolf, K. Pucher, F. Mayr, D. Samusi, V. Tsurkan, R. Tidecks, J. Deisenhofer, and A. Loidl, Phys. Rev. B **72**, 014450 (2005).
- [11] A.F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, R.R. Urbano, C. Rettori, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina, S.B. Oseroff, S. Park, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **73**, 104411 (2006).
- [12] C.J. Fennie and K.M. Rabe, Phys. Rev. Lett. **96**, 205505 (2006).
- [13] J. Laverdiere, S. Jandl, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, V.G. Ivanov, M.N. Iliev, Phys. Rev. B **73**(21), 214301 (2006).
- [14] J. Hemberger, T. Rudolf, H.-A. Kruf von Nidda, F. Mayr, A. Pimenov, V. Tsurkan, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **98**, 017204 (2007).
- [15] H. Schmid, Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
- [16] I. Kagomiya, K. Kohn, and T. Uchiyama, Ferroelectrics **280**, 297 (2002).
- [17] N. Hur *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 107207 (2004).
- [18] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, Phys. Rev. B **65**, 144423 (2002).
- [19] V.A. Sanina, L.M. Sapozhnikova, E.I. Golovenchits, and N.V. Morozov, Sov. Phys. Solid State **30**, 1736 (1988); E.I. Golovenchits, M.V. Morozov, V.A. Sanina, and L.M. Sapozhnikova, Sov. Phys. Solid State **30**, 56 (1992).
- [20] E.I. Golovenchits, V.A. Sanina and A.V. Babinskii, JETP **85**, 156 July (1997).

-
- [21] S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya¹, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Japan **73**, 1593 (2004).
- [22] L.C. Chapon, G.R. Blake, M.J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P.G. Radaelli, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett **93**, 177402 (2004).
- [23] G.P. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W. Cheong, and J. Rodríguez-Carvajal, Phys. Rev. B **71**, 214402 (2005).
- [24] V. Polyakov, V. Plakhty, M. Bonnet, P. Burlet, L.P. Regnault, S. Gavrilov, I. Zobkalo, and O. Smirnov, Physica B **297**, 208 (2001).
- [25] D. Higashiyama, S. Miyasaka, N. Kida, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **70**, 174405 (2004).
- [26] K. Saito and K. Kohn, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 2855 (1995).
- [27] A.P. Ramirez, *Handbook of Magnetic Materials* (Elsevier, New York, 2001), vol 13, pp.423-520.
- [28] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, and S.P.S. Porto, J. of Raman Spectroscopy **10**, 253 (1981).
- [29] B. Mihailova, M.M. Gospodinov, B. Güttler, F. Yen, A.P. Litvinchuk, and M.N. Iliev, Phys. Rev. B **71**, 172301 (2005).
- [30] M. Balkanski, R.F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
- [31] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, in *Solid State Physics*, Thomson Learning (1976).
- [32] A.P. Litvinchuk, M.N. Iliev, V.N. Popov, and M.M. Gospodinov, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 809 (2004).

-
- [33] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [34] S.H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T.H. Kim, S-W. Cheong, *Nature (London)* **418**, 856 (2002).
- [35] A. Hiess, J.X. Boucherle, F. Givord, J. Schweizer, E. Lelievre-Berna, F. Tasset, B. Gillon, P.C. Canfield, *J. Phys.: Cond. Matt.* **12**, 829 (2000).
- [36] E.A. Goremychkin, R. Osborn, I.L. Sashin, *J. Appl. Phys.* **85**(8), 6046 (1999).
- [37] H.W. De Wijn, A.M. Van Diepen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev.* **161**, 253 (1967).
- [38] M.A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954); T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956); K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [39] J.H.N. van Vucht and K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Metals* **10**, 98 (1965).
- [40] M.A. Zhuravleva, K.K. Rangan, M. Lane, P. Brazis, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *J. Alloys Comp.* **316**, 137 (2001).
- [41] B.R. Coles, S. Oseroff, and Z. Fisk, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, L169(1987).
- [42] N.G. Ruggiero and D.C. Cook, *Hiperfine Interactions* **54**, 689 (1990).
- [43] S.P.S. Porto and J.F. Scott, *Phys. Rev. B* **157**, 716 (1967).
- [44] A.F. García-Flores, A. Malachias, E. Granado, Z. Fisk, submitted to *Phys. Rev. B* (2007).
- [45] A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, and P.W. Stephens, *J. Sol. State Chem.* **179**(4), 1136 (2006).

-
- [46] K.I. Kobayaski, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, J. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [47] T.H. Kim, M. Uehara, S.W. Cheong, S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1737 (1999).
- [48] M.S. Augsburger, M.C. Viola, J.C. Pedregosa, A. Muñoz, J.A. Alonso, and R.E. Carboniod, *J. Mater. Chem.(R.S.C)* **15**, 993 (2005).
- [49] M.C. Viola, M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, J.L. Martínez, J.M. De Paoli, S. Pagola, J.C. Pedregosa, M.T. Fernández Diaz, and R.E. Carbonio, *Chem. Mater.* **15**, 1655 (2003).
- [50] M. Gateshki, J.M. Igartua, and Hernández-Bocanegra, *J. Phys.: Condensed Matter* **15**, 6199 (2003).
- [51] R. Pinacca, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, J. L. Martínez, and R. E. Carboniod, *Dalton Transaction* (3), 447 (2005).
- [52] M.N. Iliev, M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, V.G. Hadjiev, H. Guo, and A. Gupta³, *Phys. Rev. B* **75**, 104118 (2007).
- [53] A.P. Ayala, I. Guedes, E.N. Silva, M.S. Augsburger, M. del C. Viola, and J.C. Pedregosa, *J. Appl. Phys.* **101**, 123511 (2007).
- [54] Y. Fujiota, J. Frantti, and M. Kakihana, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17012 (2004).
- [55] Y. Fujiota, J. Frantti, and M. Kakihana, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17012 (2006).
- [56] L. Martín-Carrón and A. de Andrés, *Europ. Phys. J. B* **22**(1), 11 (2001).
- [57] K. Binder and A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).

[58] P.W. Anderson, Phys. Rev. **102**, 1008 (1956).

[59] Vasili Perebeinos and Philip B. Allen, Phys. Rev. B **64**, 085118 (2001).